

Examineurs

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

VU HOANG CHAU

Première Thèse : Contribution à l'étude des états ordonnés dans les systèmes
de moments nucléaires

Deuxième Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Novembre 1970

devant la Commission d'Examen

Président J. FRIEDEL

Examineurs A. HERPIN
A. ABRAGAM
M. GOLDMAN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF ORDERED STATES
IN NUCLEAR MOMENT SYSTEMS

by

VU HOANG CHAU

SUMMARY

This work deals with a system of nuclear spins $1/2$, in a simple cubic lattice, coupled by truncated dipolar interactions. The description of ordered configurations is obtained by a classical calculation ; a quantum-mechanical calculation using Green-function techniques provides, afterwards, an estimation of the critical points. The magnetic system used in the experiments consists of nuclear moments F^{19} in CaF_2 .

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ETATS ORDONNES DANS
LES SYSTEMES DE MOMENTS NUCLEAIRES

par

VU HOANG CHAU

SOMMAIRE :

Cette étude porte sur un système de spins nucléaires $1/2$, placés aux noeuds d'un réseau cubique simple, et couplés par interaction dipolaire tronquée. La description des configurations ordonnées est obtenue par un calcul classique ; un calcul quantique basé sur la méthode des fonctions de Green permet ensuite d'obtenir une estimation des points critiques. Le système magnétique utilisé pour l'étude expérimentale est constitué par les moments nucléaires de F^{19} dans du CaF_2 .

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A. ABRAGAM qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire du Service de Résonance Magnétique ; ses suggestions et ses remarques m'ont été extrêmement profitables.

Les quelques mots de remerciement que je lui adresse ici sont sans commune mesure avec le rôle qu'à joué Monsieur M. GOLDMAN. Sans jamais ménager sa peine, il m'a initié au Magnétisme Nucléaire et au concept de Température de Spin. Les nombreuses et très vivantes discussions que nous avons eues ensemble ont été pour moi une source d'enrichissement inestimable.

Mes remerciements vont encore à Monsieur M. CHAPPELLIER qui m'a fait profiter de sa grande expérience, et avec qui j'ai travaillé au coude à coude pendant ces longues années où la Nature ne s'était pas toujours montrée compréhensive.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur P.G. de GENNES pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens enfin à remercier Madame PORNEUF et son équipe, et tout particulièrement Madame D. BUNEL, qui se sont chargées de la mise en page de cette thèse avec une compétence remarquable.

CHAPITRE III - ASPECTS EXPERIMENTAUX

1. - LES DONNEES EXPERIMENTALES - EXPERIMENTAL TYPE

2. - LES DIFFERENTES EXPERIMENTATIONS - ANALYSE

1. - Les limitations pour "l'effet Hall"

2. - Phénomènes non statistiques

3. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

CONCLUSION

APPENDICE A

APPENDICE B

REFERENCES

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I - LE PROCESSUS EXPERIMENTAL ET SES IMPLICATIONS

A - PRINCIPE DE LA DESAIMANTATION ADIABATIQUE

1. - Système du Laboratoire
2. - Cas du référentiel tournant

B - POLARISATION DYNAMIQUE PAR "EFFET SOLIDE"

C - QUELQUES CARACTERISTIQUES IMPORTANTES DU PROBLEME PHYSIQUE

CHAPITRE II - ETUDE THEORIQUE

A - LE PROBLEME DE L'ETAT FONDAMENTAL

1. - Calcul classique : recherche des configurations
2. - Calcul quantique : ondes de spin

B - CALCUL A TEMPERATURE FINIE PAR LA METHODE DES FONCTIONS DE GREEN

1. - Introduction sur les fonctions de Green
2. - Calcul des grandeurs thermodynamiques

C - METHODE MIXTE W.HT

CHAPITRE III - ASPECTS EXPERIMENTAUX

A - LES DONNEES EXPERIMENTALES - EXPERIENCE TYPE

B - LES DIFFICULTES EXPERIMENTALES - ANALYSE

1. - Les limitations pour "l'effet solide"
2. - Phénomènes non adiabatiques

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

CONCLUSION

APPENDICE A

APPENDICE B

REFERENCES

INTRODUCTION

L'existence d'un grand nombre de matériaux magnétiques, baptisés "ferromagnétiques" est connue depuis fort longtemps. Cependant, l'explication scientifique de leurs propriétés n'a commencé à prendre forme qu'à partir du début du 19^{ème} siècle, quand AMPERE émit l'idée qu'il existe au sein de ces corps des petits aimants ou moments magnétiques élémentaires. L'étape suivante fut franchie par Pierre WEISS qui développa l'idée d'un phénomène coopératif entre ces différents moments élémentaires : les forces correspondantes doivent tendre à les orienter dans un même sens, ce qui explique l'existence d'une aimantation spontanée. Il introduisit le concept d'un champ local H_L existant à l'emplacement de chaque moment, et produit par tous les moments voisins ; la force du phénomène coopératif peut alors être caractérisée par le produit μH_L , où μ désigne la grandeur du moment élémentaire. WEISS put en outre mettre en évidence l'existence d'une température critique T_c :

$$\mu H_L \sim k_B T_c$$

au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît. Pour étudier ces phénomènes coopératifs, il faut par conséquent refroidir le système jusqu'à des températures inférieures à T_c . Les températures critiques trouvées expérimentalement vont de quelques centaines de degrés Kelvin pour le cas des interactions d'échange, à quelques degrés Kelvin pour le cas des interactions dipolaires dans les systèmes magnétiques dilués.

Le domaine des états magnétiques ordonnés devait s'enrichir avec la découverte des structures antiferromagnétiques par L. NEEL, puis celle des structures hélicoïdales par J. VILLAIN et A. YOSHIMORI. Son étude connut un développement remarquable grâce à l'utilisation d'un large éventail de techniques notamment la diffraction des neutrons, l'effet Mössbauer et les méthodes de résonance. Il en résulte qu'à l'heure actuelle, ce domaine du magnétisme qui est, rappelons-le, d'origine électronique, peut être considéré comme bien connu.

INTRODUCTION

L'existence d'un grand nombre de matériaux magnétiques, baptisés "ferromagnétiques" est connue depuis fort longtemps. Cependant, l'explication scientifique de leurs propriétés n'a commencé à prendre forme qu'à partir du début du 19^{ème} siècle, quand AMPERE émit l'idée qu'il existe au sein de ces corps des petits aimants ou moments magnétiques élémentaires. L'étape suivante fut franchie par Pierre WEISS qui développa l'idée d'un phénomène coopératif entre ces différents moments élémentaires : les forces correspondantes doivent tendre à les orienter dans un même sens, ce qui explique l'existence d'une aimantation spontanée. Il introduisit le concept d'un champ local H_L existant à l'emplacement de chaque moment, et produit par tous les moments voisins ; la force du phénomène coopératif peut alors être caractérisée par le produit μH_L , où μ désigne la grandeur du moment élémentaire. WEISS put en outre mettre en évidence l'existence d'une température critique T_C :

$$\mu H_L \sim k_B T_C$$

au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît. Pour étudier ces phénomènes coopératifs, il faut par conséquent refroidir le système jusqu'à des températures inférieures à T_C . Les températures critiques trouvées expérimentalement vont de quelques centaines de degrés Kelvin pour le cas des interactions d'échange, à quelques degrés Kelvin pour le cas des interactions dipolaires dans les systèmes magnétiques dilués.

Le domaine des états magnétiques ordonnés devait s'enrichir avec la découverte des structures antiferromagnétiques par L. NEEL, puis celle des structures hélicoïdales par J. VILLAIN et A. YOSHIMORI. Son étude connut un développement remarquable grâce à l'utilisation d'un large éventail de techniques notamment la diffraction des neutrons, l'effet Mössbauer et les méthodes de résonance. Il en résulte qu'à l'heure actuelle, ce domaine du magnétisme qui est, rappelons-le, d'origine électronique, peut être considéré comme bien connu.

En ce qui concerne le magnétisme d'origine nucléaire, il est couramment admis que des systèmes de moments nucléaires en interaction sont eux aussi susceptibles de présenter des états ordonnés. Mais les phénomènes sont cette fois incomparablement plus fins, à cause de la petitesse des moments nucléaires : ils sont en moyenne mille fois plus petits que les moments électroniques, les champs locaux sont réduits dans le même rapport, et les températures critiques doivent se situer à six ordres de grandeur plus bas que dans le cas des systèmes électroniques équivalents.

Ainsi, pour un système de moments nucléaires présentant une interaction d'échange (par exemple He^3 solide), T_c doit se chiffrer en milli degrés Kelvin. Ce domaine de température est d'ores et déjà atteint par les techniques cryogéniques actuelles, et il est permis de penser qu'une mise en évidence d'états magnétiques ordonnés pour de tels systèmes n'est plus qu'une question de temps.

La situation est complètement différente pour le cas des systèmes magnétiques nucléaires présentant une interaction dipolaire : les températures critiques doivent se situer cette fois dans le domaine du micro-degré Kelvin. Il est hors de question de recourir à la cryogénie classique pour réaliser de telles températures ; de toute évidence, le problème, cette fois, nécessite une approche complètement différente. Un processus de refroidissement fut proposé il y a une dizaine d'année par A. ABRAGAM. Il fait appel successivement à deux techniques différentes : d'abord la polarisation dynamique des moments nucléaires par "effet solide", et ensuite la désaimantation adiabatique du système soit dans le référentiel du laboratoire, soit dans le référentiel tournant. L'originalité du processus réside dans le fait qu'on abaisse uniquement la température de spin alors que celle des autres degrés de liberté du solide reste inchangée.

Le chapitre I de l'étude qui va suivre sera consacré au processus expérimental utilisé et à ses implications sur le cadre de l'étude théorique qui sera présentée dans le chapitre II. On pourra distinguer dans l'étude théorique deux grandes parties : la première a pour objet la recherche des structures ordonnées qu'on peut rencontrer à basses températures (II.A) ;

la deuxième partie concerne la détermination des points critiques correspondants (II.B et II.C). Le chapitre III sera consacré aux principaux aspects du travail expérimental qui se poursuit actuellement, et nous terminerons en présentant les premiers résultats qui ont été obtenus.

P. WEISS - J. Phys. 6, 667 (1907)

L. NEEL - Ann. Phys. 17, 5 (1932)

J. VILLAIN - Phys. Chem. Solids 11, 303 (1959)

A. YOSHIMORI - J. Phys. Soc. Japan 14, 807 (1959)

A. ABRAGAM - Comptes-Rendus 251, 225 (1960) et 254, 1267 (1962).

CHAPITRE I

LE PROCESSUS EXPERIMENTAL ET SES IMPLICATIONS

Les températures pour lesquelles il est possible d'obtenir des états ordonnés dans des systèmes de moments nucléaires avec une interaction dipolaire sont extrêmement basses. Elles se situent largement au delà des possibilités de la cryogénie classique actuelle. Il faut par conséquent recourir à des méthodes différentes pour réaliser de telles températures au sein du système nucléaire. Il faut en outre qu'elles se maintiennent suffisamment longtemps pour qu'il soit possible de faire des mesures. Au point de vue expérimental, le problème sera d'abord un problème de refroidissement, et ensuite un problème d'isolation thermique par rapport au réseau.

Une première méthode de refroidissement à laquelle on peut penser est la désaimantation adiabatique. Elle consiste à partir d'un état initial caractérisé par une température T_i et un champ appliqué H_i , pour arriver à un état final en champ nul en passant par l'intermédiaire d'une transformation isentropique. Le champ vu par chaque moment est alors le champ local H_L créé par tous ses voisins ; la température finale T_f est, comme nous le verrons plus loin, de l'ordre de :

$$T_f \simeq T_i \frac{H_L}{H_i} .$$

Si nous introduisons les valeurs expérimentales typiques :

$$H_i \simeq 27\,000 \text{ Oe}$$

$$T_i \simeq 0,3^\circ\text{K}$$

$$H_L \simeq 2,08 \text{ Oe} ,$$

nous obtenons une température finale :

$$T_f \simeq 0,23 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K} ,$$

ce qui est encore nettement insuffisant. Il faut donc faire appel à un pré-refroidissement qui permette de partir d'une température initiale beaucoup plus basse. La deuxième méthode de refroidissement sera la polarisation dynamique par "effet solide".

Nous exposerons dans ce chapitre les principes de la désaimantation adiabatique dans le système du laboratoire puis dans le référentiel tournant ; nous présenterons ensuite une théorie simplifiée de "l'effet solide". Enfin, nous terminerons le chapitre en mettant l'accent sur les caractéristiques les plus importantes du problème. Ces caractéristiques sont d'ailleurs en grande partie les conséquences directes du processus expérimental utilisé.

A - PRINCIPES DE LA DESAIMANTATION ADIABATIQUE^[1]

1 - Système du laboratoire

Considérons un système de moments nucléaires $\vec{\mu}_i$ placés aux noeuds d'un réseau cristallin, si $\vec{I}^i$ est l'opérateur de spin nous avons :

$$\vec{\mu}_i = \gamma \hbar \vec{I}^i ,$$

γ étant le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

En présence d'un champ appliqué $H_0 \vec{z}$, l'hamiltonien du système de spins est la somme d'un hamiltonien Zeeman

$$Z = - \gamma \hbar H_0 \sum_i I_z^i = - \gamma \hbar H_0 I_z ,$$

et d'un hamiltonien qui décrit l'interaction mutuelle des spins. Dans le cas présent il s'agit de l'interaction dipole-dipole $\mathcal{H}_D$:

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{i \neq j} \left[\frac{\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] .$$

La double sommation porte sur tous les sites du cristal ; le facteur $\frac{1}{2}$ compense le fait que chaque couple est compté deux fois. On notera que i et j ne doivent pas correspondre simultanément au même site.

Nous admettons qu'au bout d'un temps T_2 après une perturbation, le système atteint un état d'équilibre thermodynamique décrit par une matrice densité dépendant d'un seul paramètre T_S :

$$\sigma = \exp\left(-\mathcal{H}/k_B T_S\right) / \text{Tr} \exp\left(-\mathcal{H}/k_B T_S\right) ,$$

avec $\mathcal{H} = Z + \mathcal{H}_D$.

D'après la forme de la matrice densité, ceci revient à admettre qu'il existe un rapport de Boltzmann, caractérisé par une température T_S , entre les probabilités d'occupation des différents états propres de l'hamiltonien total $\mathcal{H}$. Cet état est celui qui rend l'entropie

$$S = - k_B \text{Tr} (\sigma \log \sigma) \quad (1)$$

maximum. T_S est la température du système de spins, elle peut être différente de celle du réseau si le couplage spin-réseau est négligeable.

Dans tout ce qui suit nous négligerons l'indice S, les températures considérées seront toujours celles du système de spins. De plus toutes les énergies seront exprimées en unités de fréquence.

Nous allons nous placer provisoirement dans l'approximation des hautes températures, ce qui nous permet de développer la matrice densité au premier ordre :

$$\sigma \simeq ([1] - \beta \mathcal{H}) / \text{Tr} [1] \quad \beta = 1 / k_B T .$$

[1] représente la matrice unité. Si nous convenons de ne considérer que des traces réduites, la matrice densité s'écrit :

$$\sigma \simeq [1] - \beta \mathcal{H} .$$

L'expression de l'entropie à l'ordre le plus bas en β , compte tenu de la définition (1), est :

$$\begin{aligned} S / k_B &= C^{te} - \frac{1}{2} \beta^2 \text{Tr} \mathcal{H}^2 \\ &= C^{te} - \frac{1}{2} \beta^2 \left(\gamma^2 H_0^2 \text{Tr} I_z^2 + \text{Tr} \mathcal{H}_D^2 \right) . \end{aligned}$$

En introduisant le champ local H_L défini par :

$$H_L^2 = \text{Tr} \mathcal{H}_D^2 / \gamma^2 \text{Tr} I_z^2 ,$$

nous obtenons :

$$S / k_B = C^{te} - \frac{1}{2} \beta^2 (H_O^2 + H_L^2) \gamma^2 \text{Tr } I_z^2 .$$

Si le champ extérieur H_O varie de telle façon que l'entropie du système reste constante, la température inverse du système est donnée par la relation :

$$\beta (H_O^2 + H_L^2)^{1/2} = C^{te} . . \quad (2)$$

Si nous effectuons une désaimantation adiabatique en partant d'un état initial caractérisé par un champ H_i et une température T_i pour arriver à un état final dans lequel le champ a la valeur H_f , la température finale, compte tenu de (2), est donnée par :

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{H_f^2 + H_L^2}{H_i^2 + H_L^2} \right)^{1/2} .$$

2 - Cas du référentiel tournant

Nous considérons un système de spins placé dans un champ magnétique H_O . En introduisant la fréquence de Larmor

$$\omega_O = - \gamma H_O ,$$

l'Hamiltonien peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = + \omega_O I_z + \mathcal{H}_D .$$

Nous introduisons une transformation définie par l'opérateur unitaire :

$$U(t) = \exp (i \omega I_z t) .$$

Pour le système de spins, ceci revient à se placer dans un référentiel Oxyz qui tourne autour de l'axe Oz à la fréquence ω .

Chaque opérateur Q , dans la représentation de Schrödinger, est remplacé par sa transformée :

$$Q^* = U(t) Q U^\dagger(t) \quad .$$

En particulier, nous avons :

$$\mathcal{H}^* = \omega_0 I_z + \mathcal{H}'_D + \mathcal{H}'_D(t) \quad .$$

$\mathcal{H}'_D$ est la partie séculaire de $\mathcal{H}_D$ qui commute avec I_z :

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} (2 I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j) \quad ,$$

avec

$$A_{ij} = \gamma^2 \hbar \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{2 r_{ij}^3} \quad \text{et} \quad A_{jj} = 0 \quad \forall j$$

où r_{ij} est la distance entre les spins i et j et θ_{ij} est l'angle que fait r_{ij} avec l'axe Oz .

$\mathcal{H}'_D(t)$ est la transformée de la partie non séculaire, elle contient des termes oscillants aux fréquences ω et 2ω .

L'équation d'évolution de la matrice densité dans le référentiel tournant s'écrit :

$$i \frac{d\sigma^*}{dt} = [\mathcal{H}^* - \omega I_z, \sigma^*] \quad .$$

Nous voyons que l'évolution de la matrice densité σ^* est régie par un hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = (\omega_0 - \omega) I_z + \mathcal{H}'_D + \mathcal{H}'_D(t) \quad .$$

Les cas que nous considérerons dans la suite correspondent toujours à :

$$|\omega_0 - \omega|, \omega'_L \ll |\omega|$$

où ω_L' est la "fréquence locale" définie par :

$$\omega_L'^2 = \gamma^2 H_L'^2 = \text{Tr } \mathcal{H}_D'^2 / \text{Tr } I_z^2 .$$

Dans ces conditions, les termes oscillants représentés par $\mathcal{H}_D'(t)$ peuvent être négligés avec une excellente approximation. Finalement, dans le référentiel tournant, l'évolution du système dépend de l'hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \Delta I_z + \mathcal{H}_D' ,$$

avec

$$\Delta = \omega_0 - \omega .$$

Sous cette forme l'hamiltonien est la somme de deux termes qui commutent et qui peuvent par conséquent avoir des températures différentes. Pour avoir une température unique pour tout le système, il faut introduire une perturbation dont le seul rôle est de coupler les deux termes de l'hamiltonien. Ceci peut être réalisé en introduisant un champ magnétique transversal tournant à la fréquence ω . Dans le référentiel tournant, la perturbation s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = - \gamma H_1 I_x = \omega_1 I_x .$$

Nous la prendrons toujours petite par rapport à l'hamiltonien total, ce que nous pouvons exprimer par l'inégalité :

$$\omega_1 \ll \omega_L' .$$

En présence d'une telle perturbation, les deux termes ΔI_z et $\mathcal{H}_D'$ égalisent leurs températures avec une constante de temps finie T_{me1} qui est donnée par :

$$T_{\text{me1}}^{-1} = \pi \omega_1^2 \left(1 + \frac{\Delta^2}{\omega_L'^2} \right) g(\Delta) ,$$

où $g(\Delta)$ est la forme du signal d'absorption normalisée à l'unité.

Dans le référentiel tournant le système peut alors être décrit par une matrice densité de la forme :

$$\sigma^* = [1] - \beta(\Delta I_z + \mathcal{H}_D') .$$

Les formules établies dans le système du laboratoire sont immédiatement transposables dans le référentiel tournant à condition toutefois de remplacer H_L par H'_L et le champ magnétique appliqué H par le champ effectif $h = H + \frac{\omega}{\gamma}$. Ainsi, si nous partons d'un état initial caractérisé par un champ effectif h_i et une température T_i , pour arriver à un état final dans lequel le champ effectif a la valeur h_f par l'intermédiaire d'une transformation adiabatique, la température finale obtenue est donnée par :

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{h_f^2 + H_L'^2}{h_i^2 + H_L'^2} \right)^{1/2} .$$

Si :

$$h_i^2 \gg H_L'^2 ,$$

en champ effectif nul, nous avons :

$$\frac{T_f}{T_i} \simeq \frac{H_L'}{h_i} .$$

La température finale est reliée à la polarisation initiale

$$P_i = Th \frac{\gamma h_i}{2k_B T_i} \simeq \frac{\gamma h_i}{2k_B T_i}$$

par la relation :

$$2k_B T_f = \frac{\omega_L'}{P_i} . \quad (3)$$

B - POLARISATION DYNAMIQUE PAR EFFET SOLIDE "[2]"

Nous présentons maintenant une deuxième méthode de refroidissement du système de moments nucléaires qui est la polarisation dynamique par "effet solide".

En présence d'un champ appliqué H_O , les moments nucléaires ont tendance à s'orienter parallèlement à ce champ. Si ω_I est la fréquence de Larmor des spins nucléaires à l'équilibre thermique avec le réseau à la température T_{res} , il apparaît une polarisation P_I^{eq} des spins donnée par :

$$P_I^{eq} = Th \frac{\omega_I}{2k_B T_{res}} .$$

La polarisation dynamique par "effet solide" permet d'augmenter la polarisation P_I dans des proportions souvent appréciables, ce qui est équivalent, du point de vue thermodynamique, à abaisser la température du système de spins.

Pour cela nous introduisons dans le cristal des ions paramagnétiques à très faible concentration. Ils peuvent être définis par un nombre de spin S , que nous prendrons égal à $1/2$ pour simplifier, et un "tenseur" gyromagnétique $\vec{g}$ qui est déterminé par le champ cristallin. A cause de la faible concentration, il n'y a pas d'interaction entre les différents spins paramagnétiques. Par contre chacun d'eux possède une interaction avec un certain nombre de spins nucléaires $\vec{I}$ qui l'entourent.

Nous allons étudier d'abord le système simple composé d'un spin électronique S et d'un spin nucléaire I . En présence d'un champ magnétique $H_0 \vec{z}$, leurs fréquences de Larmor respectives sont ω_S et ω_I avec :

$$\begin{aligned}\omega_S &= \beta g_z H_0 \\ \omega_I &= - \gamma H_0\end{aligned}$$

β désigne ici le magnéton de Bohr.

Nous remarquons que chaque fréquence possède un signe bien déterminé, suivant les signes de g_z et de γ . Dans tout ce qui suit, pour fixer les idées, toutes les fréquences de Larmor seront supposées positives.

Le terme d'énergie Zeeman de l'hamiltonien total s'écrit :

$$Z = \omega_S S_z + \omega_I I_z .$$

Il possède des états propres représentés par les vecteurs kets suivants : $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $|-+\rangle$ et $|--\rangle$. Le premier signe désigne l'un des deux états $S_z = \pm 1/2$, et le deuxième représente l'un des deux états $I_z = \pm 1/2$. En présence d'un champ magnétique transversal tournant à une fréquence ω , les transitions qui peuvent être induites sont les transitions permises électronique et nucléaire correspondant respectivement à :

$$\Delta S_z = \pm 1 , \quad \Delta I_z = 0 \quad \text{pour } \omega = \omega_S$$

$$\Delta S_z = 0 , \quad \Delta I_z = \pm 1 \quad \text{pour } \omega = \omega_I .$$

En présence d'une interaction dipolaire entre le spin S et le spin I , il va se produire un mélange entre les quatre états propres de Z . Comme nous nous plaçons dans le cas où, d'une part, l'interaction Zeeman est beaucoup plus grande que l'interaction dipolaire et où, d'autre part :

$$\omega_I \ll \omega_S ,$$

nous pouvons ne considérer que les termes qui représentent des perturbations à l'ordre le plus bas. Ils sont de la forme $(CS_z I_+ + C^* S_z I_-)$ où C est une constante. Au premier ordre en $|C / 2\omega_I|$, les états propres de l'hamiltonien total sont :

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |++\rangle + \frac{C^*}{2\omega_I} |+-\rangle \\ |+-\rangle &= |+-\rangle - \frac{C}{2\omega_I} |++\rangle \\ |-+\rangle &= |-+\rangle - \frac{C^*}{2\omega_I} |--\rangle \\ |--\rangle &= |--\rangle + \frac{C}{2\omega_I} |-+\rangle . \end{aligned}$$

Les quatre niveaux d'énergie correspondants sont représentés sur la figure 1. Pour fixer les idées, nous avons $|C| \simeq 5$ MHz ; $\omega_I \simeq 100$ MHz, ce qui conduit à

$$\left| \frac{C}{2\omega_I} \right| \simeq 0,025 .$$

L'interdiction est levée pour les deux transitions :

$$\begin{aligned} |++\rangle &\leftrightarrow |--\rangle , \quad \Delta S_z = \pm 1 , \quad \Delta I_z = \pm 1 , \quad \omega = \omega_S + \omega_I \\ |+-\rangle &\leftrightarrow |-+\rangle , \quad \Delta S_z = \pm 1 , \quad \Delta I_z = \mp 1 , \quad \omega = \omega_S - \omega_I . \end{aligned}$$

La première correspond à un renversement simultané du spin électronique et du spin nucléaire dans le même sens ("flip-flip"), la deuxième correspond à un renversement des deux spins en sens opposés ("flip-flop"). L'intensité de ces transitions est plus faible par un facteur $|C / 2\omega_I|^2$ que celle des transitions électroniques permises. La répétition de tels mécanismes permet d'ordonner un grand nombre de moments nucléaires suivant un sens préférentiel choisi. Pour le voir, nous allons considérer les équations d'évolution des populations des différents niveaux quand on excite une des deux transitions interdites.

Nous revenons au système total composé de N_S spins électroniques et de N_I spins nucléaires. Les populations des états $|+\rangle$ sont N_+ et n_+ , celles des états $|-\rangle$ sont N_- et n_- , avec :

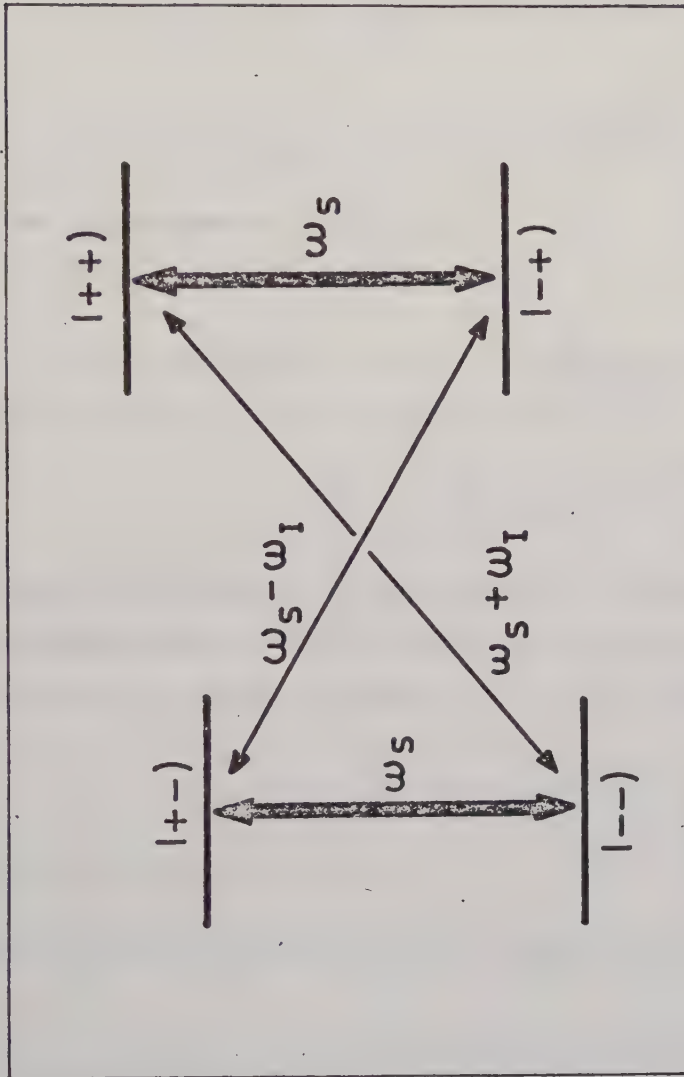


FIG.1

Niveaux d'énergie d'un spin électronique $S = 1/2$, couplé à un spin $I = 1/2$ par une interaction dipolaire, dans un champ magnétique élevé. Les transitions électroniques permises sont indiquées par les flèches en trait épais, les flèches en trait fin correspondent aux transitions d' "effet solide".

$$N_+ + N_- = N_S$$

$$n_+ + n_- = N_I .$$

Les polarisations électroniques et nucléaires P_S et P_I sont, par définition :

$$P_S = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$$

$$P_I = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} .$$

A l'équilibre thermique avec le réseau dont la température est T_{res} , nous avons :

$$P_S^{eq} = Th \frac{\omega_S}{2k_B T_{res}}$$

$$P_I^{eq} = Th \frac{\omega_I}{2k_B T_{res}} .$$

Si nous prenons comme exemple un système composé de spins nucléaires ^{19}F et d'ions paramagnétiques correspondant à $g=2$, placé dans un champ magnétique $H_0 = 25$ kOe, les fréquences de Larmor sont :

$$\omega_I/2\pi \simeq 100 \text{ MHz}$$

$$\omega_S/2\pi \simeq 70 \text{ GHz} .$$

Pour une température du réseau $T_{res} = 1^{\circ}K$, nous avons des polarisations respectives :

$$P_I^{eq} \simeq 0,24 \%$$

$$P_S^{eq} \simeq 93 \%$$

A l'équilibre thermique avec le réseau, nous avons :

$$P_I^{eq} \ll P_S^{eq} . \quad (4)$$

On cherche toujours à satisfaire cette condition dans les expériences de polarisation dynamique par "effet solide".

Si on écarte P_I et P_S de leurs valeurs d'équilibre thermique, ils relaxent avec les constantes de temps respectives T_I et T_S .

Nous irradiions le système avec un champ de radio-fréquence $(\omega_S - \omega_I)$. Les transitions "flip-flop" vont être induites avec une probabilité de transition par unité de temps W . Sous l'effet de cette irradiation on trouve que les polarisations P_I et P_S évoluent conformément aux équations suivantes, qui tiennent compte des relaxations spin-réseau :

$$\frac{d}{dt} P_I = - N_S W (P_I - P_S) - T_I^{-1} (P_I - P_I^{eq})$$

$$\frac{d}{dt} P_S = - N_I W (P_S - P_I) - T_S^{-1} (P_S - P_S^{eq}) .$$

De ces équations, nous pouvons tirer les expressions des polarisations en régime permanent. Si nous supposons réalisées les deux conditions suivantes :

$$\frac{N_S}{T_S} \gg \frac{N_I}{T_I}$$

$$W N_S T_I \gg 1 , \quad (5)$$

nous obtenons, en régime permanent :

$$P_I = P_S = P_S^{eq} ,$$

c'est-à-dire, compte-tenu de (4) :

$$P_I \gg P_I^{eq} .$$

La polarisation nucléaire obtenue à la fin du processus est beaucoup plus élevée que la polarisation d'équilibre, elle est égale à la polarisation électronique à l'équilibre thermique avec le réseau. Ceci est équivalent à un refroidissement du système nucléaire. La température finale T_f est donnée par la relation :

$$P_I = Th \frac{\omega_I}{2k_B T_f} = P_S^{eq} .$$

Compte-tenu de :

$$P_S^{eq} = Th \frac{\omega_S}{2k_B T_{res}},$$

le refroidissement dû à l'effet solide est exprimé par :

$$\frac{T_f}{T_{res}} = \frac{\omega_I}{\omega_S} \ll 1.$$

Nous pouvons donner de l'effet solide l'interprétation suivante :

- Chaque spin électronique est entouré en moyenne par un nombre $N = N_I/N_S$ spins nucléaires.

Le spin électronique est pratiquement tout le temps aligné dans la direction du champ magnétique H_0 , alors que les N spins nucléaires qui l'entourent ont une orientation moyenne très petite à cause de leur faible couplage avec le champ H_0 . Si nous irradiions le système avec une radio-fréquence à la fréquence $\omega_e - \omega_n$, un processus de "flip-flop" peut se produire. Le spin électronique se retrouve antiparallèle au champ H_0 tandis qu'un spin nucléaire est aligné parallèlement au champ, le système absorbant un photon d'énergie $(\omega_e - \omega_n)$ pour satisfaire la conservation de l'énergie. Le temps caractéristique d'un tel processus est W^{-1} , en appelant W la probabilité de transition par unité de temps qui dépend de l'intensité de l'irradiation. A la fin du processus le spin électronique revient très vite à son orientation préférentielle au bout d'un temps de l'ordre de T_S en émettant un phonon d'énergie ω_S . Le temps moyen nécessaire au spin électronique pour orienter un spin nucléaire est de l'ordre de $(W^{-1} + T_S)$. Une fois orienté, le spin nucléaire est susceptible de perdre son orientation au bout d'un temps de l'ordre de T_I . Si T_I est assez grand pour que pendant ce temps le spin électronique puisse orienter ses N spins nucléaires voisins, c'est-à-dire si :

$$N(W^{-1} + T_S) = \frac{N_I}{N_S} T_S + \frac{N_I}{N_S} W^{-1} \ll T_I,$$

nous pouvons arriver à une situation finale où les spins nucléaires sont presque tous orientés. Nous pouvons remarquer que la condition ci-dessus englobe les deux conditions (5). Le temps de polarisation T_p est de l'ordre de :

$$T_p \simeq \frac{N_I}{N_S} (W^{-1} + T_S).$$

Nous avons considéré jusqu'ici une irradiation à la fréquence $\omega_S - \omega_I$. Si nous irradiions à la fréquence $\omega_S + \omega_I$, nous induisons des flips simultanés du spin électronique et d'un spin nucléaire orienté dans le même sens que le spin électronique. Avec les mêmes conditions (5), la polarisation nucléaire en régime permanent sera égale en valeur absolue à la polarisation électronique d'équilibre, mais de signe opposé :

$$P_I = - P_S^{eq} .$$

Cet état du système nucléaire peut être caractérisé par une température finale négative T_f avec :

$$\frac{T_f}{T_{res}} = - \frac{\omega_I}{\omega_S} .$$

En résumé, la polarisation dynamique par "effet solide" est un moyen d'augmenter de façon très substantielle la polarisation absolue d'un système de moments nucléaires placé dans un champ magnétique. Nous pouvons dire encore que c'est un moyen d'abaisser en valeur absolue la température de spin du système.

La théorie que nous avons présentée est extrêmement simplifiée. Dans la pratique interviennent de nombreux facteurs tels que la largeur de la raie électronique, la largeur des transitions d'effet solide, les couplages électron-noyau etc... . La somme de toutes ces contributions conduit en général à des phénomènes compliqués et il existe peu de cas où le mécanisme soit compris dans tous ses détails.

C - QUELQUES CARACTERISTIQUES IMPORTANTES DU PROBLEME PHYSIQUE

Avant d'aborder dans le chapitre suivant les calculs théoriques, nous allons présenter les principales caractéristiques du problème physique. La plupart proviennent directement du processus expérimental utilisé.

Nous avons un système de moments nucléaires en interaction, décrit par un hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_D$. Le problème expérimental consiste à mettre en évidence les états ordonnés qui peuvent éventuellement se produire quand on amène le

système à des températures très basses en valeur absolue. Le refroidissement se fait en deux temps. Dans un champ magnétique élevé, on commence par polariser les moments nucléaires par "effet solide", ce qui correspond à un abaissement de la température Zeeman du système. Puis, par désaimantation adiabatique, s'opère un deuxième refroidissement, ainsi qu'une mise en contact du réservoir Zeeman et du réservoir dipolaire qui est à son tour fortement refroidi. La désaimantation adiabatique peut se faire soit dans le système du laboratoire, soit dans le référentiel tournant. Nous avons opté pour la seconde solution, et ce choix entraîne tout un ensemble de conséquences favorables.

Comme nous l'avons vu plus haut (partie II.A), l'hamiltonien d'interaction se limite à la partie séculaire

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} (2I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j)$$

de l'hamiltonien dipolaire total. Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- son expression a une forme plus simple que celle de $\mathcal{H}_D$,
- alors que $\mathcal{H}_D$ est isotrope, $\mathcal{H}'_D$ admet une direction privilégiée Oz qui est un axe de symétrie ; l'hamiltonien d'interaction dépend donc de la direction de Oz (qui est définie par celle du champ magnétique H_0) par rapport aux axes cristallins.

Cette deuxième caractéristique nous offre la possibilité de modifier l'hamiltonien d'interaction en changeant tout simplement l'orientation du cristal par rapport au champs magnétique H_0 . Nous pouvons donc nous attendre à trouver, aux basses températures, des états ordonnés différents correspondant à diverses orientations du cristal.

Une autre propriété importante des systèmes de spins est de pouvoir se trouver dans des situations caractérisées par une température négative. De nombreuses expériences, effectuées dans le domaine des hautes températures, ont solidement établi la validité de cette interprétation. Nous la supposerons également valable dans le domaine des basses températures dans lequel nous allons travailler.

Il est utile de faire les remarques suivantes :

- une température négative est toujours plus "chaude" qu'une température positive :

$$E(T < 0) \geq E(T > 0) \quad ;$$

- la chaleur spécifique est toujours positive

$$C_v = \frac{dE}{dT} > 0 \quad ,$$

ce qui entraîne une conséquence importante :

$$\begin{array}{lll} E(T) \rightarrow E_{\max} & \text{quand} & T \rightarrow - 0 \\ E(T) \rightarrow E_{\min} & \text{quand} & T \rightarrow + 0 \end{array} .$$

Le système tend vers l'état d'énergie minimum quand la température tend vers zéro par valeurs positives, par contre quand la température tend vers zéro par valeurs négatives, le système tend vers l'état correspondant à l'énergie maximum. Ces deux états d'énergie extrémum n'ont en principe aucune caractéristique commune. En particulier ils correspondent à des arrangements complètement différents. Il en résulte qu'en partant des mêmes données expérimentales, nous avons toujours deux états physiques différents suivant le signe que nous donnons à la température.

- l'entropie S du système tend vers zéro quand $|T| \rightarrow 0$. Elle tend vers une valeur maximum quand $|T| \rightarrow \infty$. Mais en toute généralité, nous avons :

$$S(T) \neq S(-T) \quad .$$

Si nous partons de polarisations initiales de plus en plus élevées, les températures finales en champ effectif nul seront de plus en plus basses. S'il existe un état ordonné au-dessous d'une température critique T_c , nous commençons à atteindre cet état quand la température finale en champ effectif nul devient égale à T_c . La polarisation initiale et l'entropie correspondant à cette désaimantation adiabatique particulière seront notées respectivement P_c (polarisation critique) et S_c (entropie critique).

Pour chaque désaimantation adiabatique, P_i est relié à l'entropie S correspondante par la relation suivante, valable dans le cas des spins $1/2$:

$$S/N_I k_B = \text{Log} 2 - \frac{1}{2} \left[(1+P_i) \log(1+P_i) + (1-P_i) \log(1-P_i) \right] .$$

Si nous connaissons en plus la fonction $S(T_f)$ qui donne l'entropie du système en champ effectif nul en fonction de la température, nous pouvons connaître la température finale du système pour une polarisation de départ P_i donnée.

Nous nous proposons de déterminer T_c , la fonction $S(T_f)$ puis S_c et P_c dans le chapitre consacré aux calculs théoriques.

Nous terminons ce chapitre en passant en revue quelques points remarquables concernant le problème expérimental.

Dans le cas d'une désaimantation dans le système du laboratoire, quand H_0 devient voisin de zéro, les spins électroniques et les spins nucléaires se trouvent en contact thermique, ce qui conduit à des temps de relaxation nucléaires extrêmement courts. La situation n'est pas la même pour le cas du référentiel tournant ; tandis que les spins nucléaires passent par un champ effectif nul, les spins électroniques, quant à eux, voient toujours un champ magnétique élevé. Il en résulte une meilleure isolation thermique pour le système nucléaire.

Une désaimantation dans le référentiel tournant est en outre plus facile à réaliser : il suffit par exemple de balayer la fréquence d'irradiation nucléaire ω dans un intervalle $\Delta\omega$ centré sur ω_0 , et très petit devant ω_0 :

$$\Delta\omega \simeq 10^{-2} \omega_0 .$$

En vue d'étudier les propriétés du système, les mesures les plus simples à effectuer, compte tenu de l'appareillage dont nous disposons, sont les mesures de susceptibilité magnétique. Pour cela, nous appliquons au système un champ h , avec :

$$h \ll H'_L$$

et nous mesurons l'aimantation macroscopique correspondante.

Quand h est parallèle à Oz , nous appellerons par définition susceptibilité parallèle $\chi_{\parallel}$ le rapport M_z/h ; quand h est dans une direction perpendiculaire à Oz , par exemple celle de Ox , le rapport M_x/h définit la susceptibilité perpendiculaire $\chi_{\perp}$. Dans ce dernier cas, nous pouvons remarquer que nous avons un champ magnétique transversal appliqué en permanence qui est le champ de radio-fréquence H_1 dont le rôle est d'assurer le contact entre le réservoir Zeeman et le réservoir dipolaire (partie II.A). En champ effectif nul il peut jouer le rôle de h puisqu'il satisfait la condition (6). Par rapport au référentiel tournant, toutes ces grandeurs sont des grandeurs statiques. Mais vues du laboratoire, les aimantations transversales tournent en réalité autour de Oz à la fréquence de Larmor ω_0 . Ceci permet d'utiliser une détection résonnante pour la mesure de $\chi_{\perp}$, ce qui se traduit par un gain en signal de l'ordre de :

$$\frac{\omega_0}{\omega_L'} \simeq 10^4$$

ω_L' qui est la fréquence locale définie précédemment, joue ici le rôle de la demi-largeur d'une raie de résonance.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne la susceptibilité parallèle car l'aimantation correspondante M_z est statique dans le système du laboratoire. Il faut par conséquent s'attendre à beaucoup plus de difficulté dans la mesure de $\chi_{\parallel}$.

Nous aurons l'occasion de revenir sur les principaux aspects du problème expérimental dans le chapitre III.

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE

Ce chapitre est consacré à l'étude théorique d'un système de moments nucléaires couplés par interaction dipolaire. D'une façon plus précise, nous nous attacherons à déterminer les structures des états ordonnés, quand ils existent, et à en décrire les propriétés.

Nous nous limiterons aux systèmes de spins 1/2 formant un réseau cubique simple. L'interaction mutuelle entre les différents spins, telle qu'elle apparaît dans le référentiel tournant au cours d'une désaimantation adiabatique, est décrite par l'hamiltonien dipolaire tronqué (partie I.A) :

$$\mathcal{H}'_D = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} (2 I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j)$$

avec

$$A_{ij} = \gamma^2 \hbar \frac{1-3\cos^2\theta_{ij}}{2r_{ij}^3}$$

r_{ij} est la distance entre les deux spins i et j et θ_{ij} est l'angle que fait r_{ij} avec l'axe Oz .

L'hamiltonien total du système dans le référentiel tournant s'écrit :

$$\mathcal{H} = \Delta I_z + \omega_1 I_x + \mathcal{H}'_D .$$

Toute l'étude qui va suivre concerne le cas où le champ effectif est nul :

$$\Delta = 0 .$$

De plus, compte tenu de l'inégalité

$$\omega_1 \ll \omega_L'$$

l'influence de la perturbation $\omega_1 I_x$ sur le problème des états ordonnés sera négligée. Finalement, l'hamiltonien du système se réduira dorénavant au seul terme $\mathcal{H}_D'$.

La partie A sera consacrée à une étude au voisinage de $|T| = 0$: c'est le problème de l'état fondamental. Nous nous attacherons d'abord à déterminer les configurations du système des moments correspondant à un minimum d'énergie et à un maximum d'énergie. Le système doit tendre vers ces configurations quand la température tend vers zéro respectivement par valeurs positives et par valeurs négatives. Une telle recherche de configurations fondamentales ne peut être effectuée que par un calcul classique ; les résultats obtenus doivent par conséquent être soumis au test d'un calcul quantique. Prenant comme base de départ les configurations trouvées, nous ferons un calcul d'ondes de spin au voisinage de $|T| = 0$. Si ces configurations satisfont de façon raisonnable aux critères de stabilité, nous pourrons faire l'hypothèse qu'elles représentent effectivement les états fondamentaux du système.

Les deux dernières parties seront consacrées à l'étude des différentes propriétés du système aux températures finies. Dans la partie B nous utiliserons la technique des fonctions de Green avec l'approximation RPA (découplage de Tyablikov) pour calculer les différentes grandeurs thermodynamiques. Dans la partie C nous présenterons une méthode mixte qui combine, d'une part, les résultats de la théorie de Weiss pour le domaine des basses températures, et d'autre part, ceux des développements en puissances croissantes de $1/T$ dans le domaine des hautes températures, en vue de déterminer le point critique. Nous appellerons cette méthode la "méthode W-HT" (Weiss - Hautes Températures).

A - LE PROBLEME DE L'ETAT FONDAMENTAL

1 - Calcul classique : recherche des configurations d'énergie extremum

Nous considérons un ensemble de N moments magnétiques classiques identiques placés aux noeuds d'un réseau cubique simple. Le moment associé au site i est proportionnel au vecteur classique $\vec{I}^i$, dont les composantes suivant les trois axes sont I_x^i , I_y^i et I_z^i .

L'énergie du système est égale à :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} (2 I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j) \quad (7)$$

avec

$$A_{ij} = \gamma^2 \hbar \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{2 r_{ij}^3} .$$

A chaque configuration $\{ \dots, \vec{I}^i, \dots \}$, définie par la donnée des composantes des N vecteurs $\vec{I}^i$, correspond une énergie bien déterminée du système donnée par l'expression (7). Toutefois, les N vecteurs doivent satisfaire les conditions de normalisation suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{I}^1{}^2 = I^2 \\ \vec{I}^2{}^2 = I^2 \\ \vdots \\ \vec{I}^N{}^2 = I^2 \end{array} \right. \quad (8)$$

Parmi toutes les configurations possibles, nous nous proposons de déterminer celles qui correspondent aux extremums absolus d'énergie. C'est un problème d'extremum lié que l'on peut résoudre par la méthode des multiplicateurs de Lagrange .

Nous pouvons écrire l'énergie sous la forme suivante :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \vec{H}^i \cdot \vec{I}^i = \frac{1}{2} \sum_i (H_x^i I_x^i + H_y^i I_y^i + H_z^i I_z^i) = \sum_i E_i \quad (9)$$

où $\vec{H}^i$ est le champ magnétique créé au site i par tous les autres moments. En identifiant (7) et (9), nous obtenons les composantes de $\vec{H}^i$:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_x^i = - \sum_j A_{ij} I_x^j \\ H_y^i = - \sum_j A_{ij} I_y^j \\ H_z^i = 2 \sum_j A_{ij} I_z^j \end{array} \right. \quad (10)$$

En différenciant les relations (8) et (9), nous obtenons, compte tenu de (10) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta E = \sum_i \vec{H}^i \cdot \delta \vec{I}^i = 0 \\ \vec{I}^i \cdot \delta \vec{I}^i = 0 \end{array} \right. \quad (11)$$

Nous introduisons N multiplicateurs de Lagrange λ_i , et des relations (11) nous déduisons le système d'équations indépendantes suivant :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \vec{H}^i - \lambda_i \vec{I}^i = 0 & i = 1, \dots, N \text{ (3N équations)} \\ \vec{I}^i{}^2 = I^2 & i = 1, \dots, N \text{ (N équations)} \end{array} \right. \quad (12)$$

Nous avons $4N$ équations pour $4N$ inconnues qui sont les $3N$ composantes des N moments dipolaires et les N multiplicateurs de Lagrange λ_i . C'est donc un problème parfaitement défini et en principe soluble. λ_i représente, à une constante près, l'énergie au site i . En effet, compte tenu de :

$$\vec{H}^i = \lambda_i \vec{I}^i$$

nous avons :

$$E_i = \lambda_i \frac{I^2}{2}$$

et

$$E = \sum_i E_i = \frac{I^2}{2} \sum_i \lambda_i \quad .$$

Dans la pratique, le système (12) est insoluble quand N est trop grand.

Nous utilisons une approche différente introduite par Luttinger et Tisza^[3].

En additionnant membre à membre les N égalités de (8), nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^N \vec{I}^i{}^2 = NI^2 \quad . \quad (13)$$

Nous remarquons que l'ensemble des relations (8) entraîne la relation (13), mais que l'inverse n'est pas vrai. Suivant Luttinger et Tisza, nous appellerons l'ensemble des relations (8) la "condition forte", tandis que la relation (13) qui est moins restrictive sera appelée la "condition faible".

Au lieu de considérer le problème d'extremum lié par la condition forte (problème A), nous nous proposons plutôt de résoudre le problème d'extremum lié par la condition faible (problème B). Si une configuration $\{..., \vec{I}^i, ...\}$ est la solution du problème A, elle satisfait la condition forte, a fortiori elle satisfait la condition faible, et par conséquent elle est solution du problème B. Par contre toute solution du problème B n'est pas a priori une solution du problème A. Soit $\mathcal{S}_A$ l'ensemble des solutions du problème A et $\mathcal{S}_B$ l'ensemble des solutions du problème B, nous avons la relation :

$$\mathcal{S}_A \subseteq \mathcal{S}_B \quad .$$

Une fois les solutions du problème B obtenues, nous garderons seulement celles qui vérifient la condition forte.

Le système différentiel correspondant au problème B s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N \vec{H}^i \cdot \delta \vec{I}^i = 0 \\ \sum_{i=1}^N \vec{I}^i \cdot \delta \vec{I}^i = 0 \end{array} \right. \quad (14)$$

Nous introduisons cette fois un seul multiplicateur de Lagrange λ , et du système (14) nous tirons le système d'équations indépendantes suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{H}^i - \lambda \vec{I}^i = 0 \quad i = 1, \dots, N \text{ (3N équations)} \\ \sum_{i=1}^N \vec{I}^i \cdot \vec{I}^i = N I^2 \text{ (1 équation)} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (15a) \\ (15b) \end{array}$$

Nous avons un système de (3N+1) équations à (3N+1) inconnues. Mais cette fois, comme le multiplicateur de Lagrange est unique, l'équation vectorielle est identique pour tous les sites. Cette propriété d'invariance par translation va permettre d'utiliser la méthode des transformées de Fourier, avec toutefois quelques restrictions que nous présenterons un peu plus loin.

Compte tenu de :

$$\vec{H}^i = \lambda \vec{I}^i$$

l'énergie du système s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{H}_i \cdot \vec{I}^i = \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^N \vec{I}^i \cdot \vec{I}^i = \frac{\lambda}{2} N I^2 \quad (16)$$

Le multiplicateur de Lagrange est proportionnel à l'énergie du système. Le problème revient donc à déterminer les extremums de λ .

L'équation vectorielle (15a) s'écrit de façon explicite :

$$\left\{ \begin{array}{l} - \sum_j A_{ij} I_x^j - \lambda I_x^i = 0 \\ - \sum_j A_{ij} I_y^j - \lambda I_y^i = 0 \\ + 2 \sum_j A_{ij} I_z^j - \lambda I_z^i = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ i \neq j \end{array} \quad (17)$$

Nous introduisons les transformées de Fourier suivantes :

$$\begin{aligned} I_x(\vec{k}) &= \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} I_x^i \\ I_y(\vec{k}) &= \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} I_y^i \\ I_z(\vec{k}) &= \sum_{i=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} I_z^i \end{aligned}$$

Les vecteurs $\vec{k}$ sont limités aux N points de la première zone de Brillouin du cristal. Les transformations inverses donnent :

$$\begin{aligned} I_x^i &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} I_x(\vec{k}) \\ I_y^i &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} I_y(\vec{k}) \\ I_z^i &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} I_z(\vec{k}) \end{aligned}$$

Les facteurs de normalisation sont choisis de façon à alléger dans ce qui suit l'écriture des expressions mathématiques.

Comme les composantes I_x^i , I_y^i et I_z^i sont réelles, nous avons :

$$I_\alpha^*(\vec{k}) = I_\alpha(-\vec{k}) \quad \alpha = x, y, z$$

Nous appellerons $D(\vec{k})$ les transformées des A_{ij} , en réservant la notation $A(\vec{k})$ pour une grandeur qui sera introduite plus loin. Nous avons :

$$D(\vec{k}) = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} A_{ij} \quad . \quad (18)$$

Cette définition n'est valable que si la sommation est indépendante du site i pris comme origine ; dans certains cas, on rencontre des difficultés dues aux problèmes de convergence^[4]. En ce qui concerne notre problème (réseau cubique simple, échantillon sphérique), il suffit de savoir que :

- On peut utiliser les valeurs $D(\vec{k})$ correspondant à un réseau infini à condition que $|\vec{k}|$ ne soit pas trop petit.

- Le domaine de la zone de Brillouin qu'il faut exclure correspond à :

$$|\vec{k}| \lesssim \frac{10}{R}$$

où R désigne le rayon de l'échantillon. Le seul point que nous retiendrons pour la suite est que $D(\vec{k})$ présente dans cette région une valeur maximum égale à $8\pi/3$ et une valeur minimum égale à $-4\pi/3$ (en unités de $\gamma^2 \hbar / 2a^3$).

- Dans notre cas (échantillon sphérique, structure cubique simple), nous avons :

$$D(\vec{0}) = 0 \quad .$$

Désormais nous ne considérerons que la région où $|\vec{k}|$ n'est pas petit :

$$|\vec{k}| > \frac{10}{R} \quad . \quad (19)$$

Dans cette région, $D(\vec{k})$ est défini de façon valable par la relation (18). En faisant la transformation inverse, nous obtenons :

$$A_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} D(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad .$$

Les valeurs A_{ij} étant réelles, nous avons :

$$D^*(\vec{k}) = D(-\vec{k}) \quad . \quad (20)$$

Tous les sites étant des centres de symétrie pour le réseau cubique simple, nous avons aussi :

$$D(\vec{k}) = D(-\vec{k}) \quad .$$

Les valeurs $D(\vec{k})$ sont donc réelles. Nous avons encore :

$$\sum_{\vec{k}} D(\vec{k}) = N \sum_j A_{ij} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = N \sum_j A_{jj} = 0 \quad .$$

L'ensemble des $D(\vec{k})$ a une valeur moyenne nulle. La figure 2 donne quelques exemples de variation de $D(\vec{k})$.

En multipliant chaque équation du système (17) par $e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$ et en sommant sur i , nous obtenons le système équivalent dans l'espace réciproque:

$$\begin{cases} (-D(\vec{k}) - \lambda) I_x(\vec{k}) = 0 \\ (-D(\vec{k}) - \lambda) I_y(\vec{k}) = 0 \\ (2D(\vec{k}) - \lambda) I_z(\vec{k}) = 0 \end{cases} \quad (21)$$

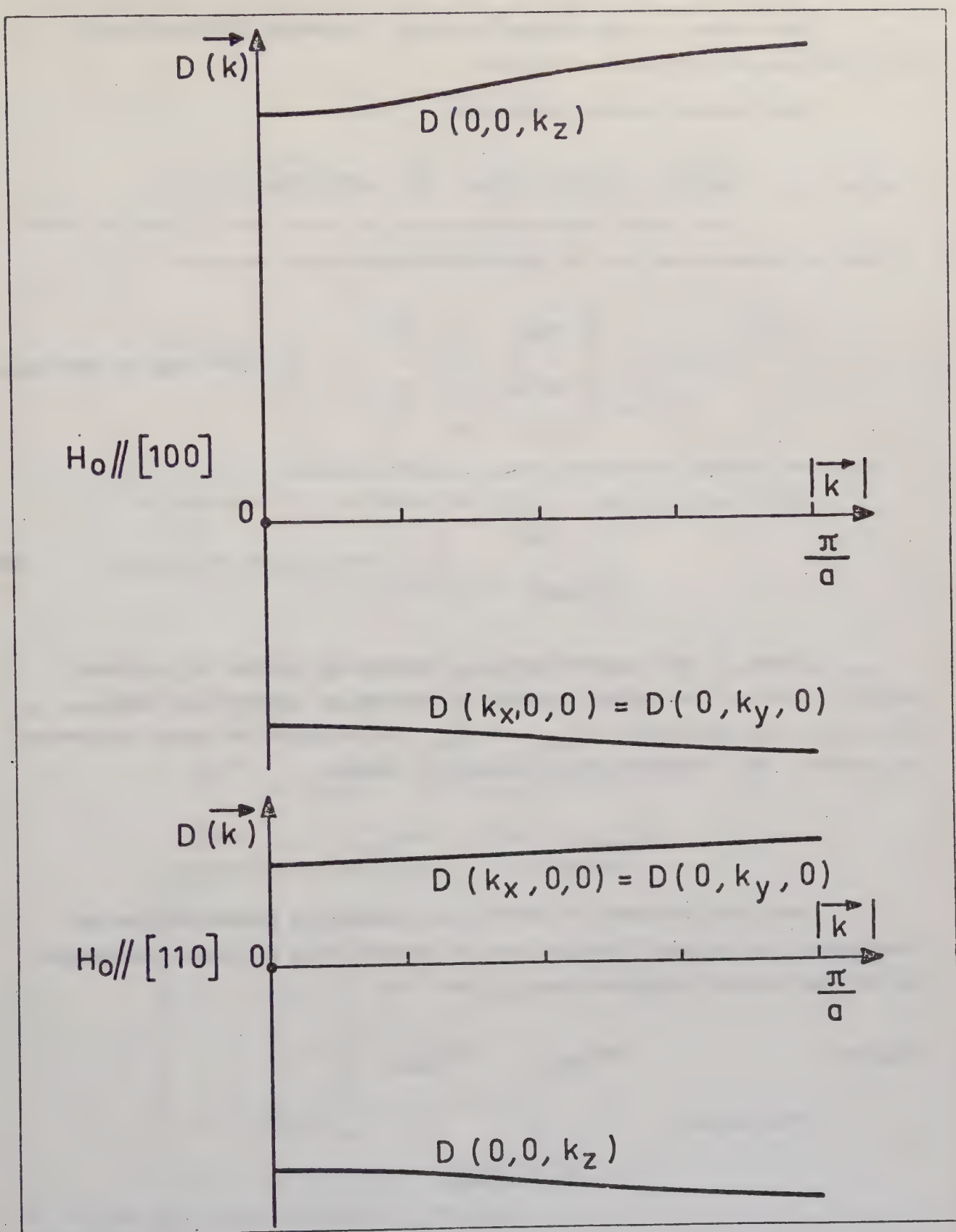


FIG. 2

Quelques exemples de variation de $D(\vec{k})$. Il est à noter que $D(\vec{0}) = 0$.

Nous avons le même système pour les N vecteurs $\vec{k}$ appartenant à la 1ère zone de Brillouin du cristal.

Pour éviter la solution banale :

$$I_x(\vec{k}) = I_y(\vec{k}) = I_z(\vec{k}) = 0 \quad \text{pour tous } \vec{k}$$

Il faut qu'au moins une des $2N$ égalités suivantes soit réalisée :

$$\begin{cases} -D(\vec{k}) - \lambda = 0 \\ +2D(\vec{k}) - \lambda = 0 \end{cases} \quad \vec{k} \in 1^{\text{ère}} \text{ zone de Brillouin}$$

λ doit donc prendre ses valeurs dans la liste suivante :

$$\begin{cases} -D(\vec{k}) \\ +2D(\vec{k}) \end{cases} \quad \vec{k} \in 1^{\text{ère}} \text{ zone de Brillouin} \quad (22)$$

Comme λ est proportionnel à l'énergie du système, le problème revient à chercher les valeurs maximum et minimum qui peuvent lui être affectées. Nous appellerons $\vec{k}_{\max}$ et $\vec{k}_{\min}$ les vecteurs du réseau réciproque qui rendent $D(\vec{k})$ respectivement maximum et minimum :

$$D(\vec{k}_{\min}) \leq D(\vec{k}) \leq D(\vec{k}_{\max}) \quad \forall \vec{k}$$

Nous nous proposons d'abord de déterminer les configurations qui conduisent à un minimum d'énergie pour le système. Deux cas sont à distinguer suivant les valeurs contenues dans la liste (22) :

1er Cas : $2D(\vec{k}_{\min}) < -D(\vec{k}_{\max})$.

Nous posons :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_{\min} .$$

La solution d'énergie minimum est obtenue en faisant :

$$\lambda = 2D(\vec{k}_0) .$$

Nous avons alors :

$$E_{\min} = 2D(\vec{K}_O) \frac{NI^2}{2} .$$

D'après les équations (21), seuls $I_z(\vec{K}_O)$ et $I_z(-\vec{K}_O)$ sont différents de zéro. La configuration correspondante est donnée par :

$$\begin{aligned} I_x^i &= I_y^i = 0 \\ I_z^i &= I_z(\vec{K}_O) e^{-i\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i} + I_z(-\vec{K}_O) e^{+i\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i} \\ &= 2 \text{ Réel } \{ I_z(\vec{K}_O) e^{-i\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i} \} \end{aligned}$$

En appelant φ_z la phase de $I_z(\vec{K}_O)$, nous pouvons écrire :

$$I_z^i = 2 |I_z(\vec{K}_O)| \cos(\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i - \varphi_z) .$$

Pour que la configuration trouvée soit aussi solution du problème A, elle doit satisfaire la condition forte :

$$|\vec{I}^i|^2 = 4 |I_z(\vec{K}_O)|^2 \cos^2(\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i - \varphi_z) = I^2 \quad \forall i$$

La condition est satisfaite si nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{K}_O = \begin{pmatrix} \alpha \frac{\pi}{a} \\ \beta \frac{\pi}{a} \\ \gamma \frac{\pi}{a} \end{pmatrix} \quad \alpha, \beta, \gamma = -1, 0, +1 \\ |I_z(\vec{K}_O)| \cos \varphi_z = \frac{I}{2} \end{array} \right.$$

où a est le paramètre de maille. En posant :

$$\vec{r}_i = \ell_i \vec{ax} + m_i \vec{ay} + n_i \vec{az}$$

où ℓ_i, m_i, n_i sont des entiers, la configuration d'énergie minimum peut être décrite par :

$$\begin{cases} I_x^i = I_y^i = 0 \\ I_z^i = I e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_i} = (-1)^{\alpha\ell_i + \beta m_i + \gamma n_i} I \end{cases}$$

a) $\alpha = \beta = \gamma = 0$

Nous avons un arrangement ferromagnétique d'axe oz .

b) α, β, γ non tous nuls.

Nous avons un arrangement antiferromagnétique à deux sous-réseaux, formé de plans réticulaires alternés (α, β, γ) .

c) Si nous avons les égalités suivantes :

$$\begin{cases} \vec{K}_0 = \begin{pmatrix} \alpha \frac{\pi}{2a} \\ \beta \frac{\pi}{2a} \\ \gamma \frac{\pi}{2a} \end{pmatrix} & \alpha, \beta, \gamma = -1, 0, +1 \\ |I_z(\vec{K}_0)| = I \sqrt{2} \\ \varphi_z = \frac{\pi}{4} \end{cases}$$

ceci conduit à la solution décrite par :

$$\begin{cases} I_x^i = I_y^i = 0 \\ I_z^i = I \sqrt{2} \cos[(\alpha\ell_i + \beta m_i + \gamma n_i) \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4}] \end{cases} .$$

Nous avons de nouveau un arrangement antiferromagnétique à deux sous-réseaux, deux plans réticulaires consécutifs (α, β, γ) appartenant au même sous-réseau.

2ème Cas :

$$-D(\vec{k}_{\text{Max}}) < 2D(\vec{k}_{\text{Min}}) \quad .$$

Nous posons :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_{\text{Max}} \quad .$$

La solution d'énergie minimum est obtenue en faisant :

$$\lambda = -D(\vec{k}_0) \quad .$$

Nous avons alors :

$$E_{\text{min}} = -D(\vec{k}_0) \frac{NI^2}{2} \quad .$$

Compte tenu des équations (21), les seuls termes différents de zéro sont cette fois $I_x(\vec{k}_0)$, $I_x(-\vec{k}_0)$, $I_y(\vec{k}_0)$ et $I_y(-\vec{k}_0)$.

En appelant φ_x et φ_y les phases respectives de $I_x(\vec{k}_0)$ et $I_y(\vec{k}_0)$, la configuration correspondante est décrite par les relations :

$$\begin{cases} I_x^i = 2 |I_x(\vec{k}_0)| \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i + \varphi_x) \\ I_y^i = 2 |I_y(\vec{k}_0)| \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i + \varphi_y) \\ I_z^i = 0 \end{cases} \quad \forall i$$

La condition forte impose l'égalité :

$$|\vec{I}^i|^2 = 4 |I_x(\vec{k}_0)|^2 \cos^2(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i + \varphi_x) + 4 |I_y(\vec{k}_0)|^2 \cos^2(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_i + \varphi_y) = I^2 \quad \forall i$$

Nous avons les possibilités suivantes :

$$a) \quad \vec{k}_0 = 0 \quad , \quad \text{d'où} \quad :$$

$$\begin{cases} I_x^i = 2 |I_x(\vec{k}_0)| \cos \varphi_x \\ I_y^i = 2 |I_y(\vec{k}_0)| \cos \varphi_y \\ I_z^i = 0 \end{cases} \quad \forall i$$

Nous avons un arrangement ferromagnétique, l'axe d'aimantation est indéterminé dans le plan xoy.

$$b) \quad \varphi_x = \varphi_y \pm \frac{\pi}{2} \quad , \quad |I_x(\vec{K}_O)| = |I_y(\vec{K}_O)| = \frac{I}{2} \quad ,$$

aucune condition supplémentaire n'étant imposée à $\vec{K}_O$, la solution correspondante s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_x^i = I \cos(\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i + \varphi_x) \\ I_y^i = I \sin(\vec{K}_O \cdot \vec{r}_i + \varphi_x) \\ I_z^i = 0 \end{array} \right. \quad \forall i$$

Nous avons un arrangement hélicoïdal, l'axe de l'hélice est parallèle à $\vec{K}_O$, son pas est égal à $|\vec{K}_O|/2\pi$. Les moments dipolaires sont perpendiculaires à Oz.

Pour trouver les configurations correspondant à un maximum d'énergie pour le système, le raisonnement est analogue au raisonnement précédent :

1er Cas : $2D(\vec{k}_{\max}) > -D(\vec{k}_{\min})$

Nous posons :

$$\vec{K}_O = \vec{k}_{\max} \quad .$$

La solution d'énergie maximum est obtenue en faisant :

$$\lambda = 2D(\vec{K}_O) \quad .$$

L'énergie correspondante est :

$$E_{\max} = 2D(\vec{K}_O) \frac{NI^2}{2} \quad .$$

Le reste du raisonnement est identique à celui du "1er Cas" précédent.

2ème Cas : $-D(\vec{k}_{\min}) > 2D(\vec{k}_{\max})$

Nous posons :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_{\min} .$$

En faisant :

$$\lambda = -D(\vec{k}_0)$$

nous avons une solution d'énergie maximum:

$$E_{\max} = -D(\vec{k}_0) \frac{NI^2}{2} .$$

Le reste du raisonnement est identique à celui du "2ème Cas" précédent.

La résolution numérique du problème se ramène au calcul des transformées de Fourier $D(\vec{k})$. Nous les avons déduites des tables numériques de Cohen et Keffer^[4] correspondant au cas d'un réseau cubique simple. Ces auteurs ont pris un ensemble de $512 (= 8^3)$ points régulièrement répartis dans la première zone de Brillouin.

Une fois en possession de la liste des valeurs de $D(\vec{k})$ (ou plus exactement d'un échantillonnage de ces valeurs), nous en extrayons les valeurs $D(\vec{k}_{\min})$ et $D(\vec{k}_{\max})$. Nous suivons alors les raisonnements exposés plus haut pour trouver les configurations correspondant à l'énergie maximum et à l'énergie minimum. Nous rappelons que le calcul n'est valable que si $\vec{k}_{\min}$ et $\vec{k}_{\max}$ n'appartiennent pas au domaine des petites valeurs définies par (19).

Il est utile de noter qu'une liste de valeurs de $D(\vec{k})$ se rapporte à un réseau déterminé. De plus, pour un réseau donné, nous avons des listes différentes pour des orientations différentes de Oz (qui sont celles de H_0) par rapport aux axes cristallins. C'est la conséquence directe du fait que l'interaction mutuelle $\mathcal{H}'_D$ dépend de l'orientation de Oz (partie I.C).

En ce qui concerne le réseau cubique simple, nous avons constitué les trois listes de valeurs de $D(\vec{k})$ correspondant respectivement aux trois directions cristallines particulières $[1,0,0]$, $[1,1,0]$ et $[1,1,0]$. Le raisonnement ci-dessus met en évidence trois configurations qui

sont toutes des configurations antiferromagnétiques à deux sous-réseaux équivalents, chaque sous-réseau étant formé de plans réticulaires alternés ($\alpha \beta \gamma$). Chacune est caractérisée par un vecteur

$$\vec{K}_0 = \begin{cases} \alpha \frac{\pi}{a} \\ \beta \frac{\pi}{a} \\ \gamma \frac{\pi}{a} \end{cases} \quad \alpha, \beta, \gamma = -1, 0, +1$$

Les configurations sont décrites par :

$$\begin{cases} I_x^i = 0 \\ I_y^i = 0 \\ I_z^i = I e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_i} = (-1)^{\alpha \ell_i + \beta m_i + \gamma n_i} I \end{cases} \quad \forall i$$

Arrangement I (fig. 3a)

$$\vec{K}_0 = \begin{cases} \frac{\pi}{a} \\ \frac{\pi}{a} \\ 0 \end{cases}$$

Il correspond au cas : $\begin{cases} H_0 // [1,0,0] \\ T > 0 \end{cases}$

Arrangement II (fig. 3b)

$$\vec{K}_0 = \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

Il correspond au cas : $\begin{cases} H_0 // [1,0,0] \\ T < 0 \end{cases}$

ARRANGEMENT I ARRANGEMENT II ARRANGEMENT III

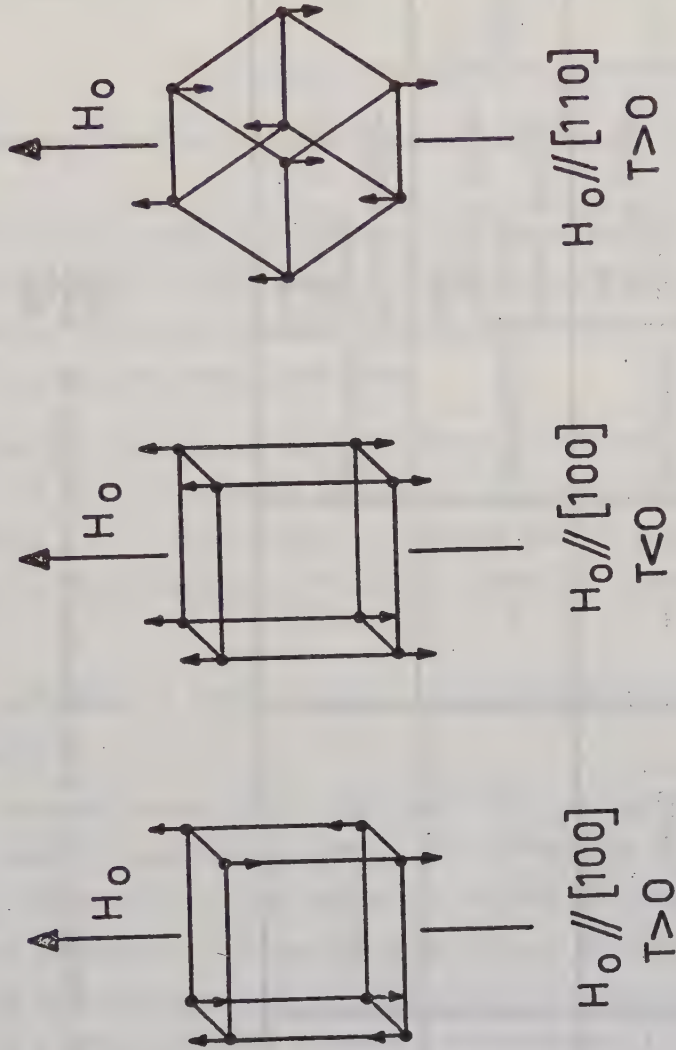


FIG.3

Arrangements antiferromagnétiques déterminés par le calcul classique.

TABLEAU I

Arrangements	Directions de H_O	Signes de T	Nature	Structure	E_O	R
I	$H_O // [1\ 0\ 0]$	+	Antiferro	Plans réticu- laires (1,1,0) alter- nés	-1,34	1
II	$H_O // [1\ 0\ 0]$	-	Antiferro	Plans réticu- laires (0,0,1) alter- nés	+2,42	1
III	$H_O // [1\ 1\ 0]$	+	Antiferro	Plans réticu- laires (0,0,1) alter- nés	-1,21	1

$$\frac{\gamma^2 \hbar^2}{2a^3}$$

- Les énergies E_O sont exprimées en unités de

- R désigne l'aimantation réduite par site.

Arrangement III (fig. 3c)

$$\vec{K}_0 = \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

Il correspond au cas : $\begin{cases} H_0 // [1,1,0] \\ T > 0 \end{cases}$

Le tableau I contient l'ensemble des données concernant ces arrangements.

Nous rappelons qu'un arrangement d'énergie maximum est un état fondamental possible dans le domaine des températures positives, tandis qu'une configuration d'énergie maximum est un état fondamental possible dans le domaine des températures négatives.

Pour les cas autres que ceux énumérés ci-dessus, $\vec{k}_{\max}$ et $\vec{k}_{\min}$ tombent dans le domaine des petites valeurs de $|\vec{k}|$ où le calcul classique n'est pas valable. Cependant, il est raisonnable de penser que ce domaine est celui des modes magnétostatiques, comme cela est le cas pour les systèmes magnétiques électroniques.

2 - Calcul quantique : ondes de spin antiferromagnétiques au voisinage de $|T| = 0^\circ K$

Nous prenons comme point de départ une configuration antiferromagnétique à deux sous-réseaux caractérisée par un vecteur $\vec{K}_0$. Afin de bien différencier les deux sous-réseaux, les spins nucléaires du premier sous-réseau dont l'aimantation est parallèle à Oz seront appelés les spins I ; les spins nucléaires du deuxième sous-réseau dont l'aimantation est antiparallèle à Oz seront appelés les spins S. De plus, les sites du sous-réseau {I} seront désignés par des lettres latines ($\ell, m, n, \dots$), les lettres grecques ($\lambda, \mu, \nu, \dots$) étant affectées aux sites du sous-réseau {S}. Le nombre total de spins du cristal étant N, chaque sous-réseau contient N/2 spins.

En introduisant les opérateurs de spin :

$$\begin{aligned} I_{\pm}^{\ell} &= I_x^{\ell} \pm i I_y^{\ell} \\ S_{\pm}^{\lambda} &= S_x^{\lambda} \pm i S_y^{\lambda} \end{aligned}$$

l'hamiltonien dipolaire tronqué s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_D = & \frac{1}{2} \sum_{\ell, m} A_{\ell m} \left[2 I_z^\ell I_z^m - \frac{1}{2} (I_+^\ell I_-^m + I_-^\ell I_+^m) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} A_{\lambda \mu} \left[2 S_z^\lambda S_z^\mu - \frac{1}{2} (S_+^\lambda S_-^\mu + S_-^\lambda S_+^\mu) \right] \\ & + \sum_{\ell, \lambda} A_{\ell \lambda} \left[2 I_z^\ell S_z^\lambda - \frac{1}{2} (I_+^\ell S_-^\lambda + I_-^\ell S_+^\lambda) \right] \end{aligned}$$

La dernière sommation porte sur les couples de sites n'appartenant pas au même sous-réseau ; on peut se rendre compte que chacun de ces couples n'est compté qu'une fois, il n'y a donc pas lieu de mettre le facteur correctif $1/2$.

Il est facile de voir que les arrangements antiferromagnétiques déterminés par le calcul classique ne sont pas des états propres de $\mathcal{H}'_D$: en toute rigueur, ils ne sont pas les états fondamentaux du système. Nous faisons l'hypothèse qu'ils n'en sont pas très différents et nous les prenons comme point de départ du calcul quantique, sous réserve de vérifications a posteriori.

Nous nous proposons de déterminer les excitations élémentaires du système et les énergies d'excitations correspondantes. Dans les calculs qui vont suivre, les excitations élémentaires seront traitées comme des quasi-particules indépendantes, ce qui permettra de "linéariser" les équations. Cette approximation est justifiée au voisinage de $|T| = 0^\circ K$, où les excitations élémentaires sont en très petits nombres, ce qui correspond à des énergies d'interaction très faibles. Soient α_k^+ et α_k les opérateurs de création et d'annihilation d'une telle excitation élémentaire de vecteur d'onde $\vec{k}$, et soit $\omega(\vec{k})$ son énergie ; l'hamiltonien $\mathcal{H}'_D$ prend dans la base correspondante une forme diagonale :

$$\mathcal{H}'_D = E_0 + \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) \alpha_k^+ \alpha_k$$

où E_0 désigne l'énergie de l'état fondamental.

Si l'arrangement dont nous sommes parti correspond à un minimum d'énergie, nous devons vérifier que toutes les valeurs $\omega(\vec{k})$ sont positives. Elles doivent être toutes négatives dans le cas contraire. Par rapport au calcul classique, le calcul quantique va apporter en outre des corrections à l'énergie du système, et à l'aimantation réduite des sous-réseaux dans l'état fondamental présumé. La validité des calculs sera d'autant plus satisfaisante que ces corrections seront plus faibles.

L'hypothèse d'indépendance des excitations élémentaires élimine toute restriction sur le nombre d'occupation d'un mode donné. Par conséquent, il est logique d'introduire des opérateurs de boson pour décrire le système. Nous utilisons pour cela les transformations de Holstein-Primakoff^[5] qui relient les opérateurs de spin de chaque site I_+^{ℓ} , I_-^{ℓ} , I_z^{ℓ} à des opérateurs locaux b_{ℓ}^+ et b_{ℓ} de création et d'annihilation de bosons. Dans le cas des spins 1/2, elles s'écrivent :

$$\begin{cases} I_+^{\ell} = (1 - b_{\ell}^+ b_{\ell})^{1/2} b_{\ell} \\ I_-^{\ell} = b_{\ell}^+ (1 - b_{\ell}^+ b_{\ell})^{1/2} \\ I_z^{\ell} = 1/2 - b_{\ell}^+ b_{\ell} \end{cases}$$

Les opérateurs b_{ℓ}^+ et b_{ℓ} satisfont aux règles de commutation :

$$[b_{\ell}, b_m^+] = \delta_{\ell m} \quad .$$

Si nous négligeons les termes à plus de deux opérateurs de bosons, nous avons :

$$\begin{cases} I_+^{\ell} \simeq b_{\ell} \\ I_-^{\ell} \simeq b_{\ell}^+ \\ I_z^{\ell} = \frac{1}{2} - b_{\ell}^+ b_{\ell} \end{cases} \quad (23)$$

C'est la transformation que nous adopterons pour le sous-réseau $\{I\}$: à un opérateur I_-^ℓ qui crée une déviation de spin au site ℓ par rapport à l'alignement parfait, elle fait correspondre un opérateur de création b_ℓ^+ ; inversement, à un opérateur I_+^ℓ qui fait disparaître une déviation de spin au site ℓ , elle fait correspondre un opérateur d'annihilation b_ℓ . Quant à l'opérateur :

$$n_\ell = b_\ell^+ b_\ell$$

il mesure la déviation de spin au site ℓ par rapport à l'alignement parfait caractérisé par :

$$I_z^\ell = + \frac{1}{2}$$

En ce qui concerne le sous-réseau $\{S\}$ qui est caractérisé par une orientation antiparallèle à oz dans l'état fondamental, nous sommes conduit à adopter la transformation suivante :

$$\begin{cases} S_+^\lambda = b_\lambda^+ \\ S_-^\lambda = b_\lambda \\ S_z^\lambda = -\frac{1}{2} + b_\lambda^+ b_\lambda \end{cases} \quad (24)$$

Compte tenu des transformations (23) et (24), l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_D^* = & \frac{1}{4} \sum_{\ell, m} A_{\ell m} + \frac{1}{4} \sum_{\lambda, \mu} A_{\lambda \mu} - \frac{1}{2} \sum_{\ell, \lambda} A_{\ell \lambda} \\ & - \sum_{\ell, m} A_{\ell m} [b_\ell^+ b_{\ell^+} + \frac{1}{4} (b_\ell^+ b_{m^+} + b_\ell b_m^+)] \\ & - \sum_{\lambda, \mu} A_{\lambda \mu} [b_\lambda^+ b_{\lambda^+} + \frac{1}{4} (b_\lambda^+ b_\mu + b_\lambda b_\mu^+)] \\ & + \sum_{\ell, \lambda} A_{\ell \lambda} [b_\ell^+ b_{\ell^+} + b_\lambda^+ b_\lambda - \frac{1}{2} (b_\ell b_{\lambda^+} + b_\ell^+ b_\lambda^+)] \end{aligned}$$

Dans cette expression, tous les termes à plus de deux opérateurs de boson ont été négligés.

Nous introduisons les transformées de Fourier suivantes pour le sous-réseau $\{I\}$:

$$\begin{aligned} b_I(\vec{k}) &= \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\ell} b_{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} \\ b_I^+(\vec{k}) &= \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\ell} b_{\ell}^+ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} \\ A_I(\vec{k}) &= \sum_{\ell} A_{m\ell} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\ell})} \end{aligned}$$

Nous définissons de la même façon $b_S(\vec{k})$, $b_S^+(\vec{k})$ et $A_S(\vec{k})$ pour le sous-réseau $\{S\}$. Quant aux termes du type $A_{\ell\lambda}$, leurs transformées de Fourier $C(\vec{k})$ sont définies par :

$$C(\vec{k}) = \sum_{\lambda} A_{\ell\lambda} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\ell} - \vec{r}_{\lambda})} .$$

Ces définitions appellent les remarques suivantes :

- Compte tenu des transformations (23) et (24), les opérateurs $b_I(\vec{k})$ et $b_I^+(\vec{k})$, $b_S(\vec{k})$ et $b_S^+(\vec{k})$ sont en fait les opérateurs d'onde de spin relatifs à chaque sous-réseau.

- Les deux sous-réseaux étant semblables, pour un même vecteur $\vec{k}$, nous avons :

$$A_I(\vec{k}) = A_S(\vec{k}) = A(\vec{k}) .$$

Les vecteurs $\vec{k}$ sont limités à la première zone de Brillouin d'un sous-réseau.

- Les valeurs $A(\vec{k})$ et $C(\vec{k})$ sont toutes réelles. De plus, nous avons :

$$A(\vec{k}) = A(-\vec{k})$$

$$C(\vec{k}) = C(-\vec{k}) .$$

Ces propriétés se déduisent facilement des propriétés de symétrie des sous-réseaux et de celles du réseau entier.

- Pour éviter toute ambiguïté sur les phases, nous conviendrons dans tout ce qui suit de placer l'origine 0 des axes de coordonnées en un noeud du sous-réseau $\{I\}$.

En fonction des nouveaux opérateurs, l'hamiltonien prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_D &= \frac{N}{4} [A(\vec{0}) - C(\vec{0})] \\ &- \sum_{\vec{k}} \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right] [b_I^+(\vec{k}) b_I(\vec{k}) + b_S^+(\vec{k}) b_S(\vec{k})] \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) [b_I(\vec{k}) b_S(\vec{k}) + b_I^+(\vec{k}) b_S^+(\vec{k})] \end{aligned}$$

Les excitations élémentaires vont être des combinaisons linéaires des opérateurs $b_I(\vec{k})$, $b_I^+(\vec{k})$, $b_S(\vec{k})$ et $b_S^+(\vec{k})$; nous les désignerons par α_k , α_k^+ , β_k et β_k^+ . La transformation qui permet d'obtenir ces opérateurs est définie par les conditions suivantes :

a) Les opérateurs α_k , α_k^+ , β_k et β_k^+ doivent satisfaire les relations de commutation des opérateurs de boson :

$$[\alpha_k, \alpha_{k'}^+] = \delta_{kk'}$$

$$[\beta_k, \beta_{k'}^+] = \delta_{kk'}$$

b) En fonction de ces opérateurs, l'hamiltonien doit prendre la forme diagonale :

$$\mathcal{H}'_D = E_0 + \sum_{\vec{k}} \omega^\alpha(\vec{k}) \alpha_k^+ \alpha_k + \omega^\beta(\vec{k}) \beta_k^+ \beta_k \quad .$$

Compte tenu des relations de commutation :

$$[b_I(\vec{k}), \mathcal{H}_D'] = x_k b_I(\vec{k}) + y_k b_S^+(\vec{k})$$

$$[b_S^+(\vec{k}), \mathcal{H}_D'] = x'_k b_I(\vec{k}) + y'_k b_S^+(\vec{k})$$

où x_k, x'_k, y_k et y'_k sont des scalaires réels, nous sommes amené à prendre les combinaisons suivantes :

$$\alpha_k = u_k b_I(\vec{k}) - v_k b_S^+(\vec{k})$$

$$\alpha_k^+ = u_k b_I^+(\vec{k}) - v_k b_S(\vec{k})$$

$$\beta_k = u_k b_S(\vec{k}) - v_k b_I^+(\vec{k})$$

$$\beta_k^+ = u_k b_S^+(\vec{k}) - v_k b_I(\vec{k})$$

où u_k et v_k sont des nombres réels.

La condition a) entraine la relation :

$$u_k^2 - v_k^2 = 1$$

Nous poserons :

$$u_k = \text{Ch } \frac{x_k}{2}$$

$$v_k = \text{Sh } \frac{x_k}{2}$$

Compte tenu de (25), la transformation inverse s'écrit :

$$b_I(\vec{k}) = \text{Ch } \frac{x_k}{2} \alpha_k + \text{Sh } \frac{x_k}{2} \beta_k^+$$

$$b_I^+(\vec{k}) = \text{Ch } \frac{x_k}{2} \alpha_k^+ + \text{Sh } \frac{x_k}{2} \beta_k$$

$$b_S(\vec{k}) = \text{Ch } \frac{x_k}{2} \beta_k + \text{Sh } \frac{x_k}{2} \alpha_k^+$$

$$b_S^+(\vec{k}) = \text{Ch } \frac{x_k}{2} \beta_k^+ + \text{Sh } \frac{x_k}{2} \alpha_k$$

En reportant ces expressions dans l'hamiltonien, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_D &= \frac{N}{4} [A(\vec{0}) - C(\vec{0})] - \sum_{\vec{k}} \left\{ 2 \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right] \text{Sh}^2 \frac{x_k}{2} + \frac{1}{2} C(\vec{k}) \text{Sh} x_k \right\} \\ &- \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right] \text{Ch} x_k + \frac{1}{2} C(\vec{k}) \text{Sh} x_k \right\} (\alpha_k^+ \alpha_k + \beta_k^+ \beta_k) \\ &- \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right] \text{Sh} x_k + \frac{1}{2} C(\vec{k}) \text{Ch} x_k \right\} (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+) \end{aligned} \quad (26)$$

La partie non diagonale disparaît si nous avons :

$$\left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right] \text{Sh} x_k + \frac{1}{2} C(\vec{k}) \text{Ch} x_k = 0$$

Sous réserve d'avoir la double inégalité :

$$-1 \leq \frac{C(\vec{k})}{2 \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right]} \leq +1 \quad (27)$$

nous pouvons écrire :

$$\text{Th } x_k = - \frac{C(\vec{k})}{2 \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right]} \quad (28)$$

La transformation cherchée est alors définie sans ambiguïté par la relation (28). L'hamiltonien $\mathcal{H}'_D$ prend la forme diagonale :

$$\mathcal{H}'_D = E_0 + \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) (\alpha_k^+ \alpha_k + \beta_k^+ \beta_k) \quad (29)$$

Les opérateurs

$$\begin{aligned} n_k^\alpha &= \alpha_k^+ \alpha_k \\ n_k^\beta &= \beta_k^+ \beta_k \end{aligned}$$

représentent le nombre d'excitations élémentaires de vecteur d'onde $\vec{k}$.

Les valeurs propres de $\mathcal{H}_D'$:

$$E_0 + \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) (n_k^\alpha + n_k^\beta)$$

ont la forme d'une somme d'énergies de quasi-particules.

Energies des excitations élémentaires

En identifiant les expressions (26) et (29), nous obtenons, après quelques transformations :

$$\begin{aligned} \omega(\vec{k}) &= \varepsilon \sqrt{a^2(\vec{k}) - \frac{1}{4} C^2(\vec{k})} \\ \text{avec} \quad a(\vec{k}) &= - [D(\vec{K}_0) + \frac{1}{2} A(\vec{k})] \\ \varepsilon &= \begin{cases} +1 & \text{si } a(\vec{k}) > 0 \\ -1 & \text{si } a(\vec{k}) < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (30)$$

La condition (27) assure que l'expression sous le radical est toujours positive.

Energie de l'état fondamental

Par identification, nous avons :

$$E_0 = \frac{N}{4} [A(\vec{0}) - C(\vec{0})] - \sum_{\vec{k}} \left[\frac{1}{2} A(\vec{k}) + A(\vec{0}) - C(\vec{0}) \right] (\text{Ch } x_k - 1) + \frac{1}{2} C(\vec{k}) \text{Sh } x_k .$$

Tous calculs faits, il vient :

$$E_0 = \frac{3N}{4} [A(\vec{0}) - C(\vec{0})] + \sum_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) .$$

Cette énergie de l'état fondamental donnée par le calcul quantique que nous noterons E_0^{qu} , est à comparer numériquement à l'énergie E_0^{cl} trouvée par le calcul classique. Les résultats sont présentés dans le tableau II .

Aimantation réduite de sous-réseau

Nous avons :

$$I_z = \sum_{\ell} I_z^{\ell} = \frac{N}{4} - \sum_{\ell} I_+^{\ell} I_-^{\ell}$$

$$S_z = \sum_{\lambda} S_z^{\lambda} = -\frac{N}{4} + \sum_{\lambda} S_-^{\lambda} S_+^{\lambda} .$$

En passant aux opérateurs α_k , α_k^+ , β_k et β_k^+ , ces expressions deviennent, tous calculs faits :

$$I_z = \frac{N}{4} - \sum_{\vec{k}} [v_k^2 + u_k^2 n_k^{\alpha} + v_k^2 n_k^{\beta} + u_k v_k (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+)]$$

$$S_z = -\frac{N}{4} + \sum_{\vec{k}} [v_k^2 + u_k^2 n_k^{\alpha} + v_k^2 n_k^{\beta} + u_k v_k (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+)]$$

Soit $|0\rangle$ l'état fondamental du système ; par définition, nous avons :

$$n_k^{\alpha} |0\rangle = n_k^{\beta} |0\rangle = 0 .$$

Les aimantations totales M_I et M_S des sous-réseaux sont données par :

$$M_I = \langle 0 | I_z | 0 \rangle = \frac{N}{4} - \sum_{\vec{k}} v_k^2$$

$$M_S = \langle 0 | S_z | 0 \rangle = -\frac{N}{4} + \sum_{\vec{k}} v_k^2$$

Le système a bien une aimantation totale nulle :

$$M_I + M_S = 0$$

Dans la configuration "classique" dont nous sommes partis, les aimantations respectives sont $+ N/4$ et $- N/4$. Le calcul quantique introduit une correction à ces valeurs. En valeur relative, elle est égale à :

$$\delta = \frac{4}{N} \sum_{\vec{k}} v_k^2 .$$

Nous pouvons encore écrire :

$$\delta = \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \left[\frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} - 1 \right] .$$

Nous introduisons le paramètre R qui désigne l'aimantation réduite à chaque site. Le résultat du calcul classique correspond à :

$$R^{Cl} = 1 .$$

La correction introduite par le calcul quantique conduit à :

$$R^{qu} = 1 - \delta .$$

Calculs numériques et résultats

Les calculs numériques (tableau II) portent sur les trois arrangements antiferromagnétiques déterminés par le calcul classique (fig. 3). Chacun est caractérisé par un vecteur $\vec{K}_O$ de l'espace réciproque qui définit le partage du cristal en deux sous-réseaux.

Les différentes valeurs de $A(\vec{k})$ et de $C(\vec{k})$ se déduisent de celles de $D(\vec{k})$ grâce aux relations suivantes (Appendice A) :

$$\begin{aligned} A(\vec{k}) + C(\vec{k}) &= D(\vec{k}) \\ A(\vec{k}) - C(\vec{k}) &= D(\vec{k} + \vec{K}_0) \end{aligned} \quad \forall \vec{k}$$

Elles entraînent :

$$\begin{aligned} A(\vec{k}) &= \frac{1}{2} [D(\vec{k}) + D(\vec{k} + \vec{K}_0)] \\ C(\vec{k}) &= \frac{1}{2} [D(\vec{k}) - D(\vec{k} + \vec{K}_0)] \end{aligned}$$

Connaissant les valeurs de $A(\vec{k})$ et de $C(\vec{k})$, nous pouvons calculer numériquement les énergies des excitations élémentaires $\omega(\vec{k})$, l'énergie de l'état fondamental et la déviation de spin dans l'état fondamental.

Critères de stabilité locale

Nous pouvons vérifier que les signes des valeurs de $\omega(\vec{k})$ satisfont aux conditions de stabilité. Nous avons, compte tenu de (30) :

$$\text{Sgn}\{\omega(\vec{k})\} = \text{Sgn}\{a(\vec{k})\} = \text{Sgn}\{-[D(\vec{K}_0) + \frac{1}{4} D(\vec{k}) + \frac{1}{4} D(\vec{k} + \vec{K}_0)]\} \quad (31)$$

Pour les arrangements antiferromagnétiques correspondant à un minimum d'énergie (arrangements (I) et (III)), nous avons l'inégalité suivante :

$$2D(\vec{K}_0) \leq -D(\vec{k}) \quad \forall \vec{k} \quad (32)$$

Ces arrangements correspondent au domaine des températures positives. Les énergies des excitations élémentaires doivent être toutes positives. Cette condition est bien satisfaite puisque l'inégalité (32) entraîne :

$$-[D(\vec{K}_0) + \frac{1}{4} D(\vec{k}) + \frac{1}{4} D(\vec{k} + \vec{K}_0)] \geq 0 \quad \forall \vec{k}$$

et compte tenu de (31), nous avons :

$$\omega(\vec{k}) \geq 0 \quad \forall \vec{k}$$

TABLEAU II

Arrangements	Signes de T	E_{O}^{cl}	E_{O}^{qu}	R^{cl}	R^{qu}	$\frac{E_{O}^{qu} - E_{O}^{cl}}{E_{O}^{cl}}$	δ	Signes de $\omega(\vec{k})$
I	+	-1,34	-1,44	1	0,946	+0,075	+0,054	+
II	-	+2,42	+2,49	1	0,988	+0,029	+0,012	-
III	+	-1,21	-1,49	1	0,958	+0,23	+0,042	+

$$\frac{\gamma_{\hbar}^{2,2}}{2a^3}$$

- Les énergies sont exprimées en unités de

Le même raisonnement se transpose au cas des arrangements correspondant à un maximum d'énergie (arrangement (II)) qui appartiennent au domaine des températures négatives. Cette fois l'inégalité :

$$2D(\vec{k}_0) \geq -D(\vec{k}) \quad \forall \vec{k}$$

entraîne :

$$\omega(\vec{k}) \leq 0 \quad \forall \vec{k}$$

Les résultats numériques pour les trois arrangements sont rassemblés dans le tableau II.

Les trois dernières colonnes donnent des indications sur la validité du calcul quantique. Nous vérifions que les corrections apportées aux différentes valeurs déterminées par le calcul classique sont très faibles. Les énergies des excitations élémentaires ont les signes convenables suivant qu'on se trouve dans le domaine des températures positives, ou dans celui des températures négatives.

Nous pouvons dire que les arrangements trouvés satisfont de façon raisonnable aux critères de stabilité. Dans tout ce qui suit, nous ferons l'hypothèse qu'il sont effectivement les états fondamentaux du système.

B - CALCULS A TEMPERATURE FINIE PAR LA METHODE DES FONCTIONS DE GREEN

1 - Introduction sur les fonctions de Green [6,7,8]

Nous considérons un système décrit par un hamiltonien indépendant du temps $\mathcal{H}$. Soient $A(t)$ et $B(t)$ deux opérateurs dépendant du temps dans la représentation de Heisenberg. Nous avons :

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}t} A(0) e^{-i\mathcal{H}t}$$

$$B(t) = e^{i\mathcal{H}t} B(0) e^{-i\mathcal{H}t} .$$

Nous nous proposons de calculer la fonction de corrélation :

$$F_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle = \text{Tr} \rho A(t)B(t')$$

avec $\rho = \exp(-\beta \mathcal{H}) / \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H})$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} .$$

Quand $\mathcal{H}$ ne dépend pas du temps, on peut montrer que $F_{AB}(t, t')$ ne dépend que de la différence $(t-t')$. Nous pouvons prendre $t' = 0$, et nous écrirons désormais :

$$F_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle .$$

En fait, il est plus commode de travailler sur des formes symétrisées ou antisymétrisées de cette fonction de corrélation. On est alors amené à introduire les fonctions de Green qui sont définies de la façon suivante :

- fonction de Green "retardée"

$$G_{AB}^{(r)}(t) = \langle \langle A(t); B(0) \rangle \rangle^{(r)} = -i\theta(t) \langle A(t)B(0) - \eta B(0)A(t) \rangle$$

- fonction de Green "avancée"

$$G_{AB}^{(a)}(t) = \langle \langle A(t); B(0) \rangle \rangle^{(a)} = +i\theta(-t) \langle A(t)B(0) - \eta B(0)A(t) \rangle$$

avec

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$$

η est égal à $+1$ ou -1 suivant les cas. Dans notre problème, $A(t)$ et $B(t)$ sont en général des opérateurs de spin, ou encore des produits de tels opérateurs. Il convient alors de choisir :

$$\eta = +1 .$$

Compte tenu de l'équation d'évolution de $A(t)$:

$$i \frac{d}{dt} A(t) = [A(t), \mathcal{H}]$$

nous pouvons écrire une équation d'évolution valable pour les deux types de fonctions de Green :

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle^{(r,a)} = \delta(t) \langle[A(t), B(0)]\rangle + \langle\langle [A(t), \mathcal{H}]; B(0) \rangle\rangle^{(r,a)} \quad (33)$$

Dans le second membre apparaissent en général des fonctions de Green d'ordre plus élevé. L'équation (33) ne nous permet donc pas de calculer $\langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle^{(r,a)}$, sauf si nous introduisons de façon arbitraire des relations qui relient ces fonctions d'ordre plus élevé à des fonctions du même ordre que $\langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle$. Moyennant cette approximation, on peut alors calculer les fonctions de Green qui nous intéressent. La principale difficulté dans la méthode des fonctions de Green consiste à trouver des "relations de découplage" qui dénaturent le moins possible le problème physique.

En introduisant les transformées de Fourier, définies par :

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(r,a)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle A(t), B(0) \rangle\rangle^{r,a} e^{iEt} dt$$

l'équation d'évolution (33) est équivalente à l'équation suivante, dans la représentation spectrale :

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle[A, B]\rangle + \langle\langle [A, \mathcal{H}]; B \rangle\rangle_E \quad . \quad (34)$$

Cette équation est le point de départ de tous les calculs basés sur la technique des fonctions de Green. Nous l'appellerons désormais l'équation pilote.

L'équation pilote étant résolue, on obtient les expressions des fonctions de corrélation cherchées $\langle B(0)A(t) \rangle$ et $\langle A(t)B(0) \rangle$ par les relations suivantes qu'on peut démontrer aisément :

$$\langle B(0)A(t) \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\langle\langle A;B \rangle\rangle_{E+i\varepsilon} - \langle\langle A;B \rangle\rangle_{E-i\varepsilon}}{e^{\beta E} - 1} e^{-iEt} dE$$

$$\langle A(t)B(0) \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\beta E} \frac{\langle\langle A;B \rangle\rangle_{E+i\varepsilon} - \langle\langle A;B \rangle\rangle_{E-i\varepsilon}}{e^{+\beta E} - 1} e^{-iEt} dE$$

Pour terminer nous allons revenir sur l'équation pilote (34) pour présenter une méthode de découplage introduite par Tyablikov. Nous prenons le cas d'un système de spins en interaction, et pour fixer les idées, soient :

$$A(t) = I_+^{\ell}(t)$$

$$B(t) = I_-^m(t)$$

L'équation pilote s'écrit :

$$E \langle\langle I_+^{\ell}; I_-^m \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle[I_+^{\ell}, I_-^m]\rangle + \langle\langle [I_+^{\ell}, \mathcal{H}]; I_-^m \rangle\rangle_E$$

$\mathcal{H}$ étant bilinéaire en opérateurs de spins, dans le deuxième membre vont apparaître de nouvelles fonctions de Green à trois opérateurs :

$$\langle\langle [I_+^{\ell}, \mathcal{H}]; I_-^m \rangle\rangle_E \rightarrow \langle\langle I_+^{\ell} I_z^n; I_-^m \rangle\rangle_E$$

$$\langle\langle I_z^{\ell} I_+^n; I_-^m \rangle\rangle_E$$

La méthode de découplage proposée par Tyablikov^[6] consiste à écrire :

$$\langle\langle I_+^\ell I_z^n; I_-^m \rangle\rangle_E = \langle I_z^n \rangle \langle\langle I_+^\ell; I_-^m \rangle\rangle_E \quad (35)$$

$$\langle\langle I_z^\ell I_+^n; I_-^m \rangle\rangle_E = \langle I_z^\ell \rangle \langle\langle I_+^n; I_-^m \rangle\rangle_E$$

Compte tenu de ces relations, l'équation pilote ne contient plus que des fonctions de Green de même ordre. Sa résolution est immédiate, et on obtient finalement les expressions des différentes fonctions de Green $\langle\langle I_+^\ell; I_-^m \rangle\rangle_E$.

Cette méthode a l'avantage de conduire à des équations relativement simples. Par contre elle est extrêmement critiquable du point de vue physique. Son point faible vient du fait qu'on néglige toutes les fluctuations corrélées des deux facteurs $\langle I_z^\ell \rangle$ et $\langle\langle I_+^n; I_-^m \rangle\rangle_E$ autour de leurs valeurs moyennes. Malgré tout, cette méthode fournit une description correcte de beaucoup de phénomènes physiques, au moins de façon qualitative.

Des méthodes de découplage plus élaborées ont été proposées^[9,10]. Elles conduisent dans certains cas à des résultats plus satisfaisants ; par contre, les calculs auxquels elles conduisent sont notablement plus compliqués.

2 - Calcul des grandeurs thermodynamiques

Dans ce paragraphe, nous utilisons la méthode des fonctions de Green pour calculer les différentes grandeurs thermodynamiques du système. Ces grandeurs peuvent se déduire des fonctions de corrélation des différentes composantes de spin. En pratique, le problème se ramène au calcul des fonctions de corrélation suivantes :

- fonctions de corrélation des composantes longitudinales :

$$\begin{aligned} \langle I_z^\ell I_z^m \rangle \\ \langle S_z^\lambda S_z^\mu \rangle \\ \langle I_z^\ell S_z^\lambda \rangle \end{aligned}$$

- fonctions de corrélation des composantes transversales :

$$\begin{aligned} \langle I_+^\ell I_-^m \rangle \\ \langle I_-^\ell I_+^m \rangle \\ \langle S_+^\lambda S_-^\mu \rangle \\ \langle S_-^\lambda S_+^\mu \rangle \\ \langle I_+^\ell S_-^\lambda \rangle \\ \langle I_-^\ell S_+^\lambda \rangle \end{aligned}$$

Entre ces différentes fonctions, nous avons les égalités suivantes (Appendice B) :

$$\begin{aligned} \langle I_z^\ell I_z^m \rangle &= \langle S_z^\lambda S_z^\mu \rangle \\ \langle I_+^\ell I_-^m \rangle &= \langle S_-^\lambda S_+^\mu \rangle \\ \langle I_-^\ell I_+^m \rangle &= \langle S_+^\lambda S_-^\mu \rangle \\ \langle I_+^\ell S_-^\lambda \rangle &= \langle I_-^\ell S_+^\lambda \rangle \end{aligned}$$

avec

$$\vec{r}_\ell - \vec{r}_m = \vec{r}_\lambda - \vec{r}_\mu .$$

En incluant les fonctions du type $\langle I_z^\ell I_z^\lambda \rangle$, le nombre de fonctions de corrélation à calculer se ramène finalement à cinq.

a) Fonctions de corrélation des composantes transversales.
Aimantation des sous-réseaux et température critique

Nous introduisons les fonctions de Green suivantes :

$$\begin{aligned} G_t(\vec{r}_a - \vec{r}_b) &= \langle \langle I_+^a(t); I_-^b \rangle \rangle \\ G_t(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_b) &= \langle \langle S_+^\alpha(t); I_-^b \rangle \rangle \end{aligned}$$

Chaque fonction dépend de deux sites, chaque site jouant un rôle différent. La connaissance de ces fonctions nous permettra de calculer respectivement les fonctions de corrélation $\langle I_-^b I_+^a \rangle$ et $\langle I_-^b S_+^a \rangle$.

L'équation pilote pour la transformée de Fourier $G_E(\vec{r}_a - \vec{r}_b)$ de $G_t(\vec{r}_a - \vec{r}_b)$ est :

$$EG_E(r_a - r_b) = \frac{1}{2\pi} \langle [I_+^a, I_-^b] \rangle + \langle \langle [I_+^a, \mathcal{H}_D^a]; I_-^b \rangle \rangle_E$$

Nous avons :

$$\begin{aligned} [I_+^a, \mathcal{H}_D^a] = & - \sum_{\ell} A_{a\ell} (2I_+^a I_z^{\ell} + I_z^a I_+^{\ell}) \\ & - \sum_{\lambda} A_{a\lambda} (2I_+^a S_z^{\lambda} + I_z^a S_+^{\lambda}) \end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \langle \langle [I_+^a, \mathcal{H}_D^a]; I_-^b \rangle \rangle_E = & - \sum_{\ell} A_{a\ell} \left(2 \langle \langle I_+^a I_z^{\ell}; I_-^b \rangle \rangle_E + \langle \langle I_z^a I_+^{\ell}; I_-^b \rangle \rangle_E \right) \\ & - \sum_{\lambda} A_{a\lambda} \left(2 \langle \langle I_+^a S_z^{\lambda}; I_-^b \rangle \rangle_E + \langle \langle I_z^a S_+^{\lambda}; I_-^b \rangle \rangle_E \right) \end{aligned}$$

Nous adoptons le découplage de Tyablikov pour transformer les fonctions de Green à trois opérateurs en fonctions de Green à deux opérateurs ; il vient :

$$\begin{aligned} \langle \langle [I_+^a, \mathcal{H}_D^a]; I_-^b \rangle \rangle_E = & - \sum_{\ell} A_{a\ell} \left(2 \langle I_z^{\ell} \rangle G_E(\vec{r}_a - \vec{r}_b) + \langle I_z^a \rangle G_E(\vec{r}_{\ell} - \vec{r}_b) \right) \\ & - \sum_{\lambda} A_{a\lambda} \left(2 \langle S_z^{\lambda} \rangle G_E(\vec{r}_a - \vec{r}_b) + \langle I_z^a \rangle G_E(\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_b) \right) \end{aligned}$$

Nous allons faire un calcul self-consistant en introduisant comme paramètre l'aimantation réduite des sous-réseaux R , fonction de la température et définie par :

$$R = 2 \langle I_z^{\ell} \rangle = -2 \langle S_z^{\lambda} \rangle$$

avec :

$$0 \leq R \leq 1$$

Compte tenu de :

$$\langle [I_+^a, I_-^b] \rangle = 2 \langle I_z^a \rangle \delta_{ab} = R \delta_{ab}$$

l'équation pilote s'écrit :

$$\begin{aligned} EG_E(\vec{r}_a - \vec{r}_b) = \frac{1}{2\pi} R \delta_{ab} - R \left[\left(\sum_{\ell} A_{a\ell} - \sum_{\lambda} A_{a\lambda} \right) G_E(\vec{r}_a - \vec{r}_b) + \frac{1}{2} \sum_{\ell} A_{a\ell} G_E(\vec{r}_{\ell} - \vec{r}_b) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} A_{a\lambda} G_E(\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_b) \right] \end{aligned}$$

Le même calcul conduit à l'équation suivante pour la fonction

$G_E(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_b)$:

$$\begin{aligned} EG_E(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_b) = R \left[\left(\sum_{\lambda} A_{\alpha\lambda} - \sum_{\ell} A_{\alpha\ell} \right) G_E(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_b) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} A_{\alpha\lambda} G_E(\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_b) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\ell} A_{\alpha\ell} G_E(\vec{r}_{\ell} - \vec{r}_b) \right] \end{aligned}$$

Les propriétés d'invariance par translation nous amènent à prendre les transformées de Fourier de ces deux équations. Nous posons :

$$\begin{aligned} G_E^{\{I\}}(\vec{k}) &= \sum_b G_E(\vec{r}_a - \vec{r}_b) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_a - \vec{r}_b)} \\ G_E^{\{S\}}(\vec{k}) &= \sum_b G_E(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_b) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_b)} \end{aligned}$$

Nous introduisons les transformées de Fourier des fonctions de corrélation $\langle I_-^b I_+^a \rangle$ et $\langle I_-^b I_+^{\alpha} \rangle$, que nous désignerons respectivement par $\langle I_-^b I_+^a \rangle(\vec{k})$ et $\langle I_-^b I_+^{\alpha} \rangle(\vec{k})$:

$$\langle I_-^b I_+^a \rangle(\vec{k}) = \sum_b \langle I_-^b I_+^a \rangle e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_b - \vec{r}_a)}$$

$$\langle I_-^b I_+^\alpha \rangle(\vec{k}) = \sum_b \langle I_-^b I_+^\alpha \rangle e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_b - \vec{r}_\alpha)}$$

Les valeurs de $\vec{k}$ sont limitées à la première zone de Brillouin d'un sous-réseau.

Les deux équations pilotes sont remplacées par le système suivant :

$$\begin{cases} [E - Ra(\vec{k})] G_E^{\{I\}}(\vec{k}) + \frac{R}{2} C(\vec{k}) G_E^{\{S\}}(\vec{k}) = \frac{R}{2\pi} \\ -\frac{R}{2} C(\vec{k}) G_E^{\{I\}}(\vec{k}) + [E + Ra(\vec{k})] G_E^{\{S\}}(\vec{k}) = 0 \end{cases}$$

avec

$$a(\vec{k}) = -[D(\vec{K}_0) + \frac{1}{2} A(\vec{k})]$$

La résolution du système donne :

$$\begin{cases} G_E^{\{I\}}(\vec{k}) = \frac{R}{2\pi} \frac{E + Ra(\vec{k})}{E^2 - R^2 \omega^2(\vec{k})} \\ G_E^{\{S\}}(\vec{k}) = \frac{R^2}{8\pi} \frac{C(\vec{k})}{E^2 - R^2 \omega^2(\vec{k})} \end{cases}$$

où $\omega(\vec{k})$ sont les énergies des excitations élémentaires définies dans le chapitre précédent :

$$\omega(k) = \epsilon \sqrt{a^2(\vec{k}) - \frac{1}{4} C^2(\vec{k})}$$

$$\epsilon = \begin{cases} +1 & \text{si } a(\vec{k}) > 0 \\ -1 & \text{si } a(\vec{k}) < 0 \end{cases}$$

Les expressions de $\langle I_-^b I_+^a \rangle(\vec{k})$ et $\langle I_-^b S_+^\alpha \rangle(\vec{k})$ se déduisent respectivement de celles de $G_E^{\{I\}}(\vec{k})$ et $G_E^{\{S\}}(\vec{k})$ par les relations suivantes :

$$\langle I_-^b I_+^a \rangle(\vec{k}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{E+i\varepsilon}^{\{I\}}(\vec{k}) - G_{E-i\varepsilon}^{\{I\}}(\vec{k})}{e^{E/k_B T} - 1} dE$$

$$\langle I_-^b S_+^\alpha \rangle(\vec{k}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{E+i\varepsilon}^{\{S\}}(\vec{k}) - G_{E-i\varepsilon}^{\{S\}}(\vec{k})}{e^{E/k_B T} - 1} dE$$

Tous calculs faits, nous obtenons finalement :

$$\langle I_-^b I_+^a \rangle(\vec{k}) = -\frac{R}{2} \left[1 - \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2} \right] \quad (36)$$

$$\langle I_-^b S_+^\alpha \rangle(\vec{k}) = \frac{R}{4} \frac{C(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}$$

avec

$$\beta = 1/k_B T \quad .$$

Pour obtenir les expressions analogues relatives au sous-réseau $\{S\}$, on peut vérifier facilement qu'il suffit de remplacer dans les expressions précédentes R par $-R$.

Il vient alors :

$$\langle S_-^\beta S_+^\alpha \rangle(\vec{k}) = \frac{R}{2} \left[1 + \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2} \right]$$

$$\langle S_-^\beta I_+^a \rangle(\vec{k}) = \frac{R}{4} \frac{C(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}$$

Nous voyons apparaitre des énergies élémentaires

$$\varepsilon(\vec{k}) = R \omega(\vec{k})$$

qui dépendent de la température par le facteur R . Elles jouent dans les formules un rôle analogue à celui des énergies de quasi-particules. Quand $|T| \rightarrow 0$, l'aimantation réduite R tend vers 1 (à la déviation de spin près), et nous avons :

$$\varepsilon(\vec{k}) \rightarrow \omega(\vec{k})$$

$$|T| \rightarrow 0$$

Elles se confondent avec les énergies des premières excitations au voisinage de $|T| = 0$. Leur variation en fonction de la température est décrite par un facteur de renormalisation qui n'est autre que l'aimantation réduite des sous-réseaux R . Elles s'annulent donc toutes à la température critique T_c .

Aimantation réduite des sous-réseaux

De l'équation (36) nous pouvons obtenir une équation self-consistante qui donne l'aimantation R en fonction de la température.

En effet, nous remarquons que :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} \langle I_-^b I_+^a \rangle(\vec{k}) &= \sum_{\vec{k}} \sum_b \langle I_-^b I_+^a \rangle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_a - \vec{r}_b)} \\ &= \frac{N}{2} \sum_b \langle I_-^b I_+^a \rangle \delta_{ab} \\ &= \frac{N}{2} \langle I_-^a I_+^a \rangle = N \langle \frac{1}{2} - I_z^a \rangle \\ &= \frac{N}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{R}{2} \right) . \end{aligned}$$

En sommant les deux membres de (36) sur toutes les valeurs de $\vec{k}$, nous obtenons :

$$\frac{N}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{R}{2} \right) = - \frac{R}{2} \left[\frac{N}{2} \sum_{\vec{k}} \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2} \right] .$$

Nous en déduisons :

$$R = \frac{N}{2 \sum_{\vec{k}} \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}} \quad (37)$$

Cette équation définit de façon implicite la fonction $R = f(T)$. Les courbes de variation correspondant aux deux signes de T sont représentées sur les figures 4 et 5 pour le cas $H_0 // [1,0,0]$.

Température critique

Quand $R \rightarrow 0$, nous pouvons utiliser un développement limité de la fonction $\coth$:

$$\coth x \simeq \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} \right)$$

avec ici :

$$x = \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2} .$$

Nous déduisons de (37) la valeur critique β_c pour laquelle R s'annule :

$$\beta_c = \frac{4}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{a(\vec{k})}{\omega^2(\vec{k})} .$$

La variation de R en fonction de la température près de T_c est de la forme :

$$R \propto \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} , \quad \frac{T}{T_c} \leq 1 .$$

L'exposant critique est égal à $1/2$. On retrouve le résultat général des méthodes approchées du type RPA. Les expériences effectuées sur des systèmes électroniques au voisinage de T_c conduisent à un exposant critique qui est plutôt voisin de $1/3$.

b) Fonctions de corrélation des composantes longitudinales
Energie et entropie du système

Nous nous proposons d'abord de calculer les fonctions de corrélation du type $\langle I_z^a I_z^b \rangle$. Nous introduisons à cet effet les deux fonctions de Green suivantes :

$$G_t(\vec{r}_m, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = \langle \langle I_+^m(t); I_z^a I_z^b I_-^b \rangle \rangle$$

$$G_t(\vec{r}_\mu, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = \langle \langle S_+^\mu(t); I_z^a I_z^b I_-^b \rangle \rangle$$

Chaque fonction dépend de trois sites, chaque site jouant un rôle différent.

Nous tiendrons compte de l'identité suivante, qui est valable pour des spins 1/2 :

$$I_z^b I_-^b = -\frac{1}{2} I_-^b.$$

Les équations pilotes pour les transformées de Fourier sont :

$$EG_E(\vec{r}_m, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = -\frac{1}{4\pi} \langle [I_+^m, I_z^a I_-^b] \rangle - \frac{1}{2} \langle \langle [I_+^m, \mathcal{H}_D']; I_z^a I_-^b \rangle \rangle_E$$

$$EG_E(\vec{r}_\mu, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = -\frac{1}{4\pi} \langle [S_+^\mu, I_z^a I_-^b] \rangle - \frac{1}{2} \langle \langle [S_+^\mu, \mathcal{H}_D']; I_z^a I_-^b \rangle \rangle_E.$$

En utilisant comme précédemment le découplage de Tyablikov, nous obtenons le système :

$$\begin{aligned} EG_E(\vec{r}_m, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = & -\frac{1}{4\pi} [\langle I_+^a I_-^b \rangle \delta_{ma} + 2 \langle I_z^a I_z^b \rangle \delta_{mb}] \\ & - R \left[\left(\sum_\ell A_{m\ell} - \sum_\lambda C_{m\lambda} \right) G_E(\vec{r}_m, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \frac{1}{2} \sum_\ell A_{m\ell} G_E(\vec{r}_\ell, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \frac{1}{2} \sum_\lambda A_{m\lambda} \right. \\ & G_E(\vec{r}_\lambda, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \left. EG_E(\vec{r}_\mu, \vec{r}_a, \vec{r}_b) = + R \left[\left(\sum_\mu A_{\ell\mu} - \sum_\mu A_{\ell\mu} \right) G_E(\vec{r}_\mu, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_\lambda A_{\mu\lambda} G_E(\vec{r}_\lambda, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + \frac{1}{2} \sum_\ell A_{\mu\ell} G_E(\vec{r}_\ell, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \right] \right] \end{aligned} \quad (38)$$

Nous introduisons les différentes transformées de Fourier suivantes :

$$\begin{aligned}
 G_E^{\{I\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= \sum_{a,b} G_E(\vec{r}_m, \vec{r}_a, \vec{r}_b) e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_a) + i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_b)} \\
 G_E^{\{S\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= \sum_{a,b} G_E(\vec{r}_\mu, \vec{r}_a, \vec{r}_b) e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_a) + i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_b)} \\
 \langle I_z^a I_-^b I_+^m \rangle(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= \sum_{a,b} \langle I_z^a I_-^b I_+^m \rangle e^{-i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_a) - i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_b)} \\
 \langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}) &= \sum_b \langle I_z^a I_z^b \rangle e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_a - \vec{r}_b)} .
 \end{aligned}$$

En effectuant une transformation de Fourier sur le système (38), nous obtenons le système équivalent dans l'espace réciproque :

$$\begin{cases}
 G_E^{\{I\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) [E - R a(\vec{k}_{12})] + \frac{R}{2} C(\vec{k}_{12}) G_E^{\{S\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = U(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \\
 - \frac{R}{2} C(\vec{k}_{12}) G_E^{\{I\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) + G_E^{\{S\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) [E + R a(\vec{k}_{12})] = 0
 \end{cases}$$

en posant :

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_{12}$$

$$U(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{2} \langle I_+^a I_-^b \rangle(\vec{k}_2) - \langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}_1) \right] .$$

La résolution de ce système donne :

$$G_E^{\{I\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{1}{2} U(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \left[\left(1 + \frac{a(\vec{k}_{12})}{\omega(\vec{k}_{12})} \right) \frac{1}{E - R\omega(\vec{k}_{12})} + \left(1 - \frac{a(\vec{k}_{12})}{\omega(\vec{k}_{12})} \right) \frac{1}{E + R\omega(\vec{k}_{12})} \right] .$$

En utilisant la relation :

$$\langle I_z^a I_z^b I_-^b I_+^m \rangle(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0_+} \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{E+i\varepsilon}^{\{I\}}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) - G_{E-i\varepsilon}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)}{e^{E/k_B T} - 1} dE$$

nous obtenons :

$$\langle I_z^a I_z^b I_-^b I_+^m \rangle(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = -\pi U(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \left[1 - \frac{a(\vec{k}_{12})}{\omega(\vec{k}_{12})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k}_{12})}{2} \right] .$$

Nous pouvons écrire :

$$\langle I_z^a I_z^b I_-^b I_+^m \rangle(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{2\pi}{R} U(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \langle I_-^a I_+^b \rangle(\vec{k}_{12}) .$$

En sommant sur toutes les valeurs de $\vec{k}_2$ dans la première zone de Brillouin, nous pouvons faire apparaître $\langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}_1)$; en effet :

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}_2} \langle I_z^a I_z^b I_-^b I_+^m \rangle(\vec{k}_1, \vec{k}_2) &= \sum_{a,b} -\frac{1}{2} \langle I_z^a I_-^b I_+^m \rangle e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_a) + i\vec{k}_2 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_b)} \\ &= \frac{N}{2} \sum_a -\frac{1}{2} \langle I_z^a I_-^b I_+^b \rangle e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_b - \vec{r}_a)} \\ &= \frac{N}{2} \sum_a -\frac{1}{2} \langle I_z^a (\frac{1}{2} - I_z^b) \rangle e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_b - \vec{r}_a)} \\ &= \frac{N}{4} \langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}_1) - \frac{N^2 R}{32} \delta(\vec{k}_1) \end{aligned}$$

Tous calculs faits, nous obtenons :

$$\langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}_1) = \frac{NR^2}{8} \delta(\vec{k}_1) + \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}_2} \langle I_+^a I_-^b \rangle(\vec{k}_2) \langle I_-^a I_+^b \rangle(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)$$

En remplaçant R par $-R$, nous obtenons une expression analogue pour le sous-réseau $\{S\}$:

$$\langle S_z^\alpha S_z^\beta \rangle(\vec{k}_1) = \frac{NR^2}{8} \delta(\vec{k}_1) + \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}_2} \langle S_+^\alpha S_-^\beta \rangle(\vec{k}_2) \langle S_-^\alpha S_+^\beta \rangle(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) .$$

Nous vérifions que nous avons bien :

$$\langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}_1) = \langle S_z^\alpha S_z^\beta \rangle(\vec{k}_1)$$

l'égalité étant assurée par la sommation sur $\vec{k}_2$ dans la première zone de Brillouin d'un sous-réseau.

Il reste à calculer les fonctions du type $\langle S_z^\alpha I_z^b \rangle(\vec{k})$. Les fonctions de Green qu'il faut utiliser sont les suivantes :

$$G_t(\vec{r}_m, \vec{r}_\alpha, \vec{r}_b) = \langle \langle I_+^m(t); S_z^\alpha I_z^b I_-^b \rangle \rangle$$

$$G_t(\vec{r}_\mu, \vec{r}_\alpha, \vec{r}_b) = \langle \langle S_+^\mu(t); S_z^\alpha I_z^b I_-^b \rangle \rangle$$

Nous ne détaillerons pas la suite du calcul qui est analogue au cas précédent. Le résultat final est :

$$\langle S_z^\alpha I_z^b \rangle(\vec{k}_1) = - \frac{NR^2}{8} \delta(\vec{k}_1) - \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}_2} \langle S_+^\alpha I_-^b \rangle(\vec{k}_2) \langle S_+^\alpha I_-^b \rangle(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) .$$

Nous avons calculé les transformées de Fourier des différentes fonctions de corrélation de spin. Nous pouvons obtenir ces dernières en faisant les transformations inverses, telles que :

$$\langle I_z^\ell I_z^m \rangle = \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}) e^{+i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\ell - \vec{r}_m)} .$$

Ayant obtenu les expressions des fonctions de corrélation de spin, nous sommes en mesure de calculer l'énergie et l'entropie du système. En effet, nous avons :

$$\begin{aligned}
 E = \langle \mathcal{H}'_D \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\ell, m} A_{\ell m} \left(2 \langle I_z^\ell I_z^m \rangle - \frac{1}{4} \langle I_+^\ell I_-^m \rangle - \frac{1}{4} \langle I_-^\ell I_+^m \rangle \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} A_{\lambda \mu} \left(2 \langle S_z^\lambda S_z^\mu \rangle - \frac{1}{4} \langle S_+^\lambda S_-^\mu \rangle - \frac{1}{4} \langle S_-^\lambda S_+^\mu \rangle \right) \\
 &+ \sum_{\ell, \lambda} A_{\ell \lambda} \left(2 \langle I_z^\ell S_z^\lambda \rangle - \frac{1}{4} \langle I_+^\ell S_-^\lambda \rangle - \frac{1}{4} \langle I_-^\ell S_+^\lambda \rangle \right) .
 \end{aligned}$$

Il est plus commode d'exprimer E en fonction des transformées de Fourier des différentes grandeurs. Il vient l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 E = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) &\left[2 \langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}) - \frac{1}{4} \langle I_+^a I_-^b \rangle(\vec{k}) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{4} \langle S_+^a I_-^b \rangle(\vec{k}) \right] \\
 &+ C(\vec{k}) \left[2 \langle I_z^a S_z^\beta \rangle(\vec{k}) - \frac{1}{2} \langle I_+^a S_-^\beta \rangle(\vec{k}) \right]
 \end{aligned}$$

Il suffit d'y reporter les résultats obtenus, que nous rappelons :

$$\langle I_+^a I_-^b \rangle(\vec{k}) = \langle S_-^a S_+^\beta \rangle(\vec{k}) = \frac{R}{2} \left[1 + \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2} \right]$$

$$\langle I_-^a I_+^b \rangle(\vec{k}) = \langle S_+^a S_-^\beta \rangle(\vec{k}) = - \frac{R}{2} \left[1 - \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2} \right]$$

$$\langle I_+^a S_-^\beta \rangle(\vec{k}) = \langle I_-^a S_+^\beta \rangle(\vec{k}) = \frac{R}{4} \frac{C(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}$$

$$\langle I_z^a I_z^b \rangle(\vec{k}) = \langle S_z^a S_z^\beta \rangle(\vec{k}) = \frac{NR^2}{8} \delta(\vec{k}) + \frac{2}{N} \sum_{\vec{q}} \langle I_+^a I_-^b \rangle(\vec{q}) \langle I_-^a I_+^b \rangle(\vec{k} + \vec{q})$$

$$\langle I_z^a S_z^\beta \rangle(\vec{k}) = - \frac{NR^2}{8} \delta(\vec{k}) - \frac{2}{N} \sum_{\vec{q}} \langle I_+^a S_-^\beta \rangle(\vec{q}) \langle I_+^a S_-^\beta \rangle(\vec{k} + \vec{q}) .$$

Nous introduisons les expressions suivantes, qui sont des fonctions de $\vec{k}$ et de la température inverse β :

$$X(\vec{k}, \beta) = \omega(\vec{k}) \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}$$

$$Y(\vec{k}, \beta) = \frac{a(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}$$

$$Z(\vec{k}, \beta) = \frac{c(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \coth \frac{\beta R \omega(\vec{k})}{2}$$

L'énergie du système est donnée par :

$$E = \frac{N}{2} D(\vec{K}_O) + \frac{N}{4} D(K_O) R^2 + R \sum_{\vec{k}} X(\vec{k}, \beta) + \frac{R^2}{4N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} 4A(\vec{k}_1) Y(\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \beta) Y(\vec{k}_2, \beta) - \\ - c(\vec{k}_1) Z(\vec{k}_1 + \vec{k}_2, \beta) Z(\vec{k}_2, \beta) .$$

L'entropie du système est, par définition :

$$S/k_B = - \text{Tr}(\rho \log \rho)$$

où ρ est la matrice densité du système :

$$\rho = e^{-\beta \mathcal{H}_D} / \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_D} .$$

Nous pouvons encore écrire :

$$S/k_B = \beta E + \text{Log Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_D} .$$

Cette forme ne permet pas de faire un calcul numérique. Nous introduisons alors le paramètre u , fonction de β :

$$u = \beta R .$$

En dérivant par rapport à u :

$$\frac{1}{k_B} \frac{dS}{du} = \frac{1}{k_B} \frac{dS}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{du} = \frac{1}{k_B} \left(E + \beta \frac{dE}{d\beta} - E \right) \frac{d\beta}{du}$$

il vient :

$$\frac{1}{k_B} \frac{dS}{du} = \beta \frac{dE}{du} .$$

En posant :

$$\Phi(u) = \beta(u) \frac{dE}{du} ,$$

nous obtenons une expression qui permet de calculer S par une intégration :

$$S(u)/k_B = S(u_0)/k_B + \int_{u_0}^u \Phi(u) du .$$

Le paramètre u a le signe de β ; de plus :

- quand $|\beta| \rightarrow \infty$, $R \rightarrow 1$ et $|u| \rightarrow \infty$

- quand $|\beta| \rightarrow |\beta_c|$, $R \rightarrow 0$ et $|u| \rightarrow 0$.

Dans le cas des températures positives, nous avons :

$$S(u)/k_B = \int_{+\infty}^u \Phi(u) du \quad u \geq 0$$

Pour les températures négatives, nous avons :

$$S(u)/k_B = \int_{-\infty}^u \Phi(u) du \quad u \leq 0$$

Dans les deux cas, il vient :

$$S_c = S(u = 0) .$$

Dans tout ce qui suit, l'état du système sera défini par la valeur du paramètre u . Nous posons :

$$X(u) = \sum_{\vec{k}} X(\vec{k}, u)$$

$$Y(u) = \sum_{\vec{k}} Y(\vec{k}, u)$$

$$Z(u) = \sum_{\vec{k}} Z(\vec{k}, u)$$

Compte tenu de (37), l'aimantation réduite peut s'écrire :

$$R = \frac{N}{2} Y^{-1}(u) \quad .$$

Tous calculs faits, nous obtenons l'expression suivante pour l'intégrant de l'entropie :

$$\Phi(u) = u \left[-D(\vec{K}_0) R^2 Y'_u - \frac{2R}{N} X Y'_u + X'_u - \frac{4}{N} Y'_u h + \frac{R}{4N} h'_u \right]$$

avec :

$$h(u) = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} 4A(\vec{k}) Y(\vec{q}, u) Y(\vec{k}+\vec{q}, u) - C(\vec{k}) Z(\vec{q}, u) Z(\vec{k}+\vec{q}, u) \quad .$$

Résultats numériques

Pour chaque valeur donnée du paramètre u , nous calculons les valeurs correspondantes de R , de E et de Φ . La température du système est donnée par la relation :

$$T = R/k_B u \quad .$$

L'entropie S est obtenue en intégrant numériquement la fonction $\Phi(u)$ par la méthode des trapèzes.

Les calculs numériques ont été effectués sur la machine IBM 360/91 du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Les résultats concernant les arrangements I et II sont présentés dans le tableau III . Les figures 4 et 5 donnent les variations de R , de E et de S en fonction de la température du système.

TABLEAU III

Arrangements	T_c	P_c	S_c/Nk_B
I	$+0,265 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}$	55,2 %	$0,532^{(*)}$
II	$-0,590 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}$	12,2 %	$0,685^{(*)}$

(*) quand $|T| \rightarrow \infty$, $S/Nk_B \rightarrow \log 2 = 0,6931$ (Spin 1/2)

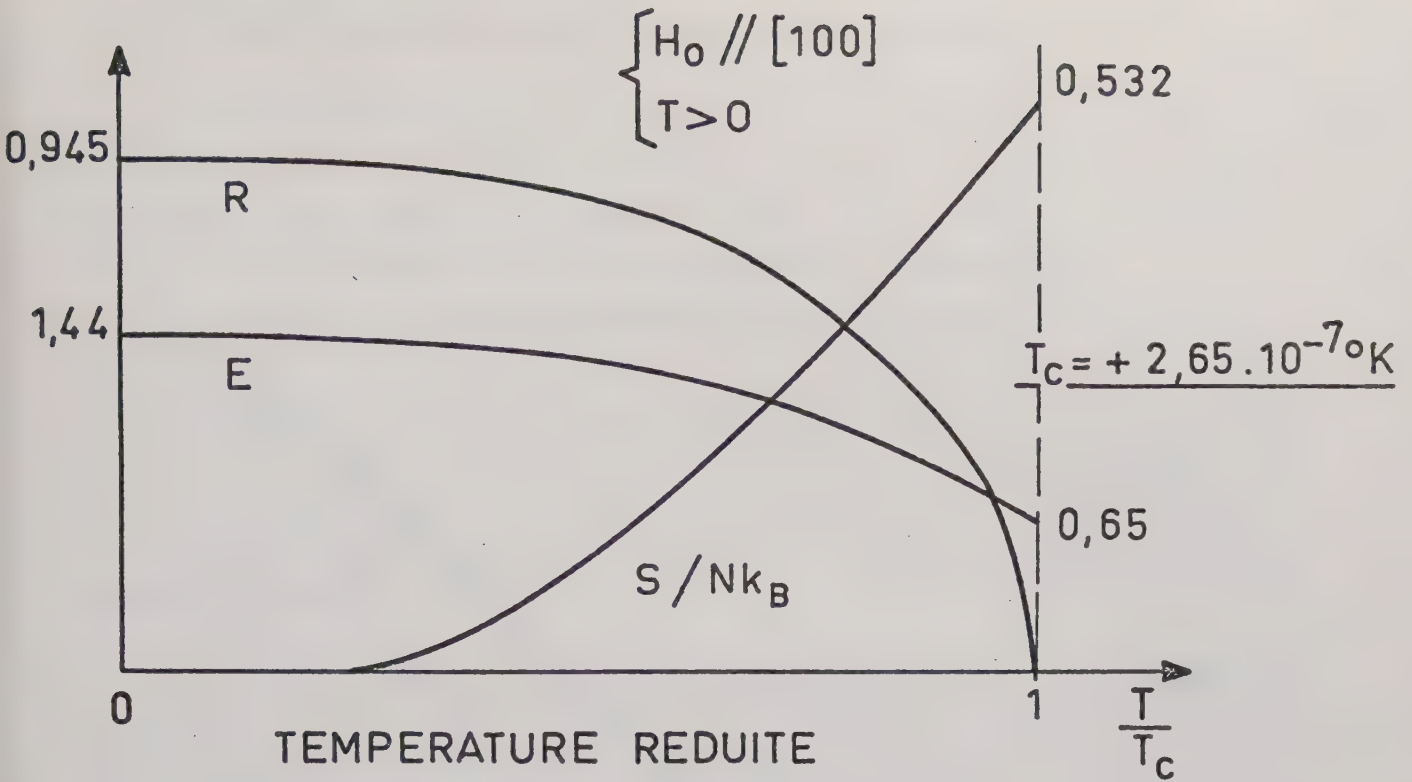


FIG.4

Résultats du calcul RPA pour le cas $H_0 // [100]$ et $T > 0$.

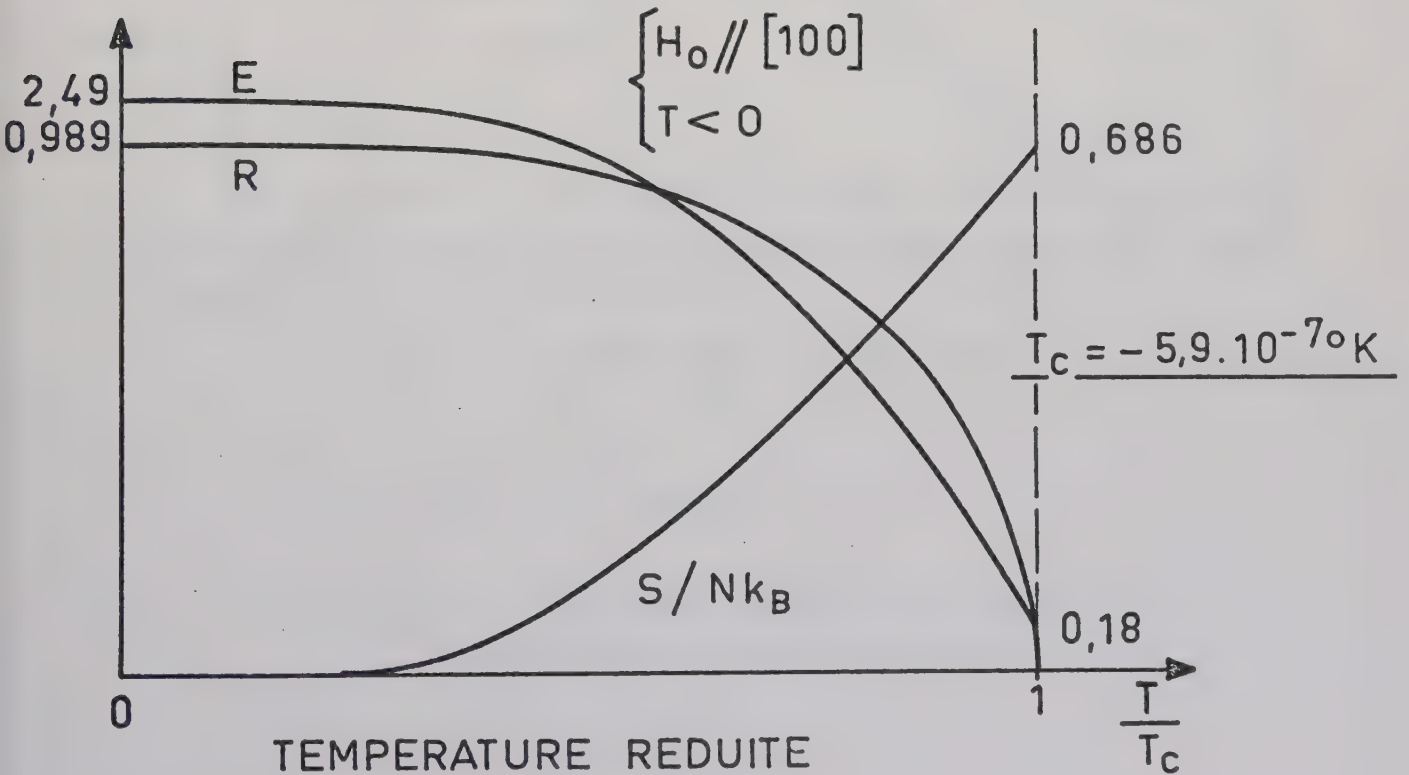


FIG.5

Résultats du calcul RPA pour le cas $H_0 // [100]$ et $T < 0$.

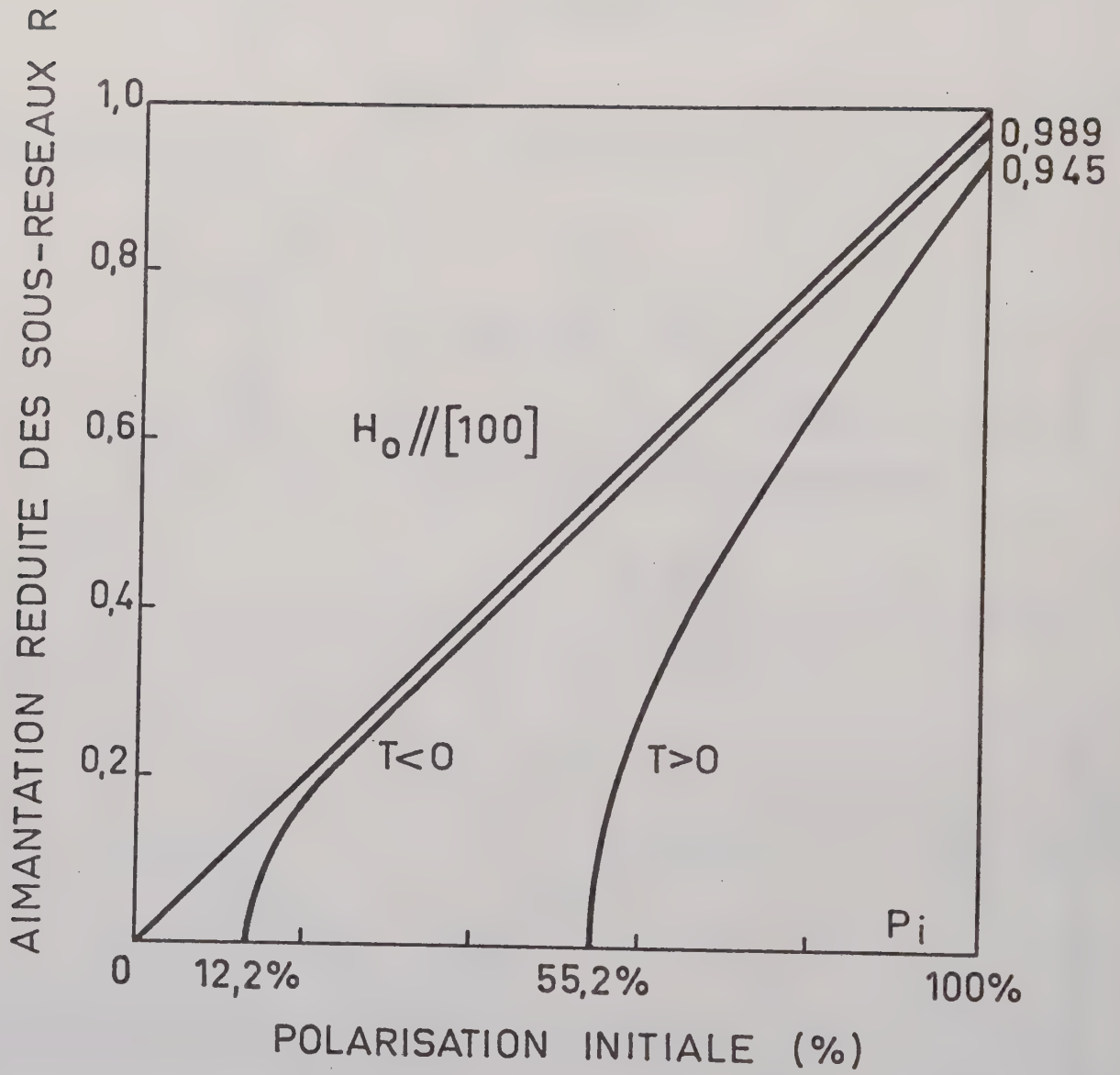


FIG.6

Aimantations réduites des sous-réseaux en champ effectif nul en fonction de la polarisation initiale.

C - DETERMINATION DU POINT CRITIQUE PAR LA METHODE MIXTE W.HT

La méthode que nous présentons dans cette partie ne vise a priori qu'à donner une estimation des valeurs de T_c et de P_c . Malgré sa grande simplicité, elle a conduit à un résultat qui se trouve être en excellent accord avec les premières mesures expérimentales (chapitre III). C'est pourquoi nous avons jugé intéressant de la présenter.

La méthode se base sur les propriétés de la loi de variation de la susceptibilité perpendiculaire $\chi_{\perp}$ en fonction de la température. Pour un système paramagnétique qui devient antiferromagnétique aux basses températures, cette loi est décrite par la courbe de la figure 7. Elle suggère les remarques suivantes :

- Dans le domaine antiferromagnétique, $\chi_{\perp}$ est indépendante de la température. Ce résultat peut être déduit de la théorie du champ de Weiss ou d'une méthode approchée du type RPA. Expérimentalement, la loi est vérifiée de façon satisfaisante ; les variations qu'on rencontre dans certains cas sont toujours très faibles.

- Dans le domaine des hautes températures, $\chi_{\perp}$ suit la loi de Curie :

$$\chi_{\perp} \propto \frac{1}{T} \quad .$$

Sa variation est décrite par une hyperbole. Nous pouvons aussi porter en abscisse la polarisation initiale P_i . Dans le domaine des hautes températures, nous avons (section I.A.1):

$$P_i = \frac{\omega_L'}{2k_B T} \quad (39)$$

La loi de Curie s'écrit alors :

$$\chi_{\perp} \propto P_i \quad .$$

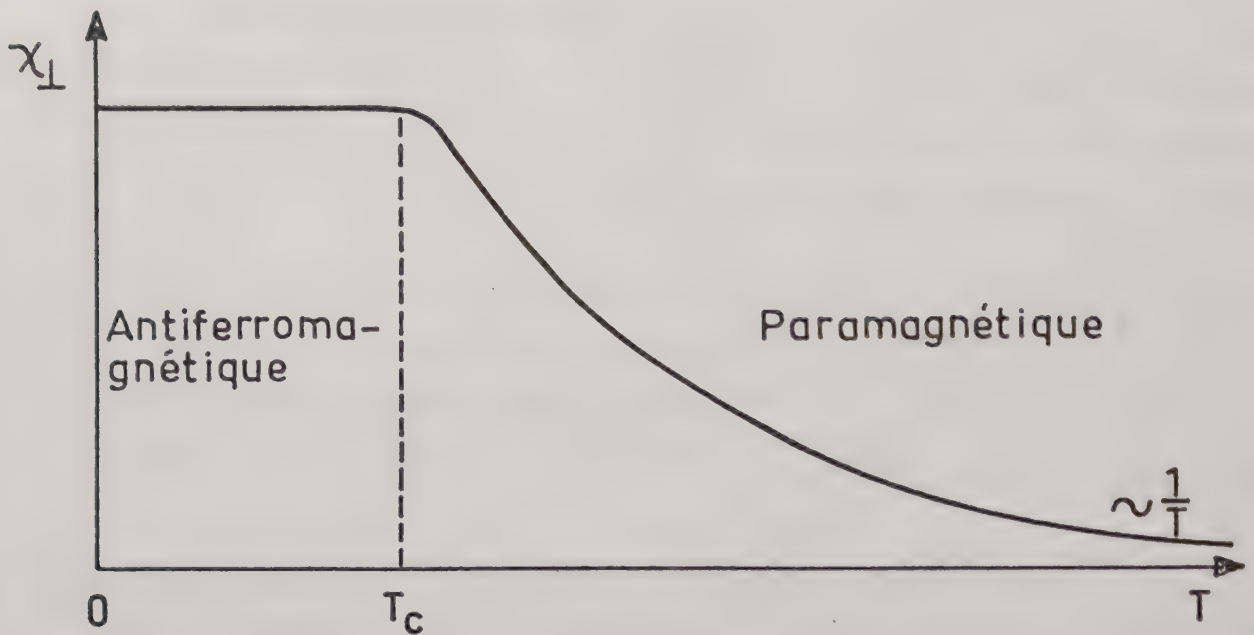
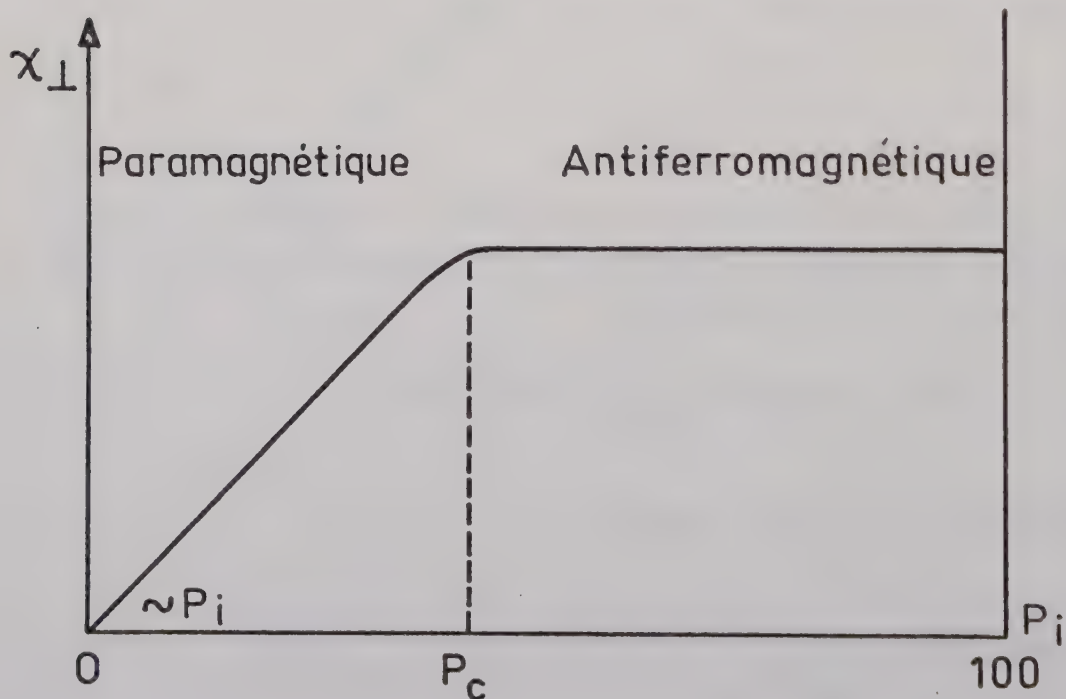


FIG.7

Variation de $\chi_{\perp}$ en fonction de la température dans le cas d'un système qui devient antiferromagnétique à basses températures.



POLARISATION INITIALE (%)

FIG.8

Courbe équivalente à celle de la figure 7. Cette fois, on a porté en abscisse la polarisation initiale avant le passage rapide.

La courbe de la figure 8 est équivalente à celle de la figure 7. La variation de $\chi_{\perp}$ est décrite par des portions de droite dans les deux régions extrêmes correspondant d'une part aux faibles valeurs de P_1 (domaine des hautes températures), et d'autre part aux valeurs de P_1 voisines de 1 (domaine antiferromagnétique).

Soit I , le point d'intersection des deux portions de droite. La méthode que nous utilisons consiste à définir P_c par l'abscisse du point I . La température critique T_c se déduit de P_c en utilisant la relation (39).

Pour déterminer les deux portions de droite de la figure 8, il faut calculer $\chi_{\perp}(P_1)$, d'une part dans le domaine antiferromagnétique, et d'autre part dans le domaine des hautes températures où le système est paramagnétique. Nous ferons appel respectivement à la méthode du champ de Weiss et à la méthode des développements en puissance croissante de $\frac{1}{T}$. Nous proposons de donner à cet ensemble le nom de "méthode W.HT" (Weiss-Hautes Températures).

1. - Susceptibilité perpendiculaire par la méthode du champ de Weiss^[11]

Considérons un arrangement antiferromagnétique à deux sous-réseaux équivalents $\{I\}$ et $\{S\}$. Soient M_I et M_S leurs aimantations respectives ; en champ nul, nous avons :

$$M_I = - M_S .$$

La méthode du champ de Weiss consiste à décrire les interactions mutuelles en introduisant un champ magnétique statique à l'emplacement de chaque spin. Ce champ est créé par l'ensemble de ses voisins, il est par conséquent proportionnel à leurs aimantations respectives. Soient H_I le champ vu par les spins du sous-réseau $\{I\}$ et H_S le champ vu par les spins du sous-réseau $\{S\}$. En toute généralité, nous pouvons écrire :

$$H_I = \alpha M_I + \beta M_S = (\alpha - \beta) M_I$$

$$H_S = - H_I = (\alpha - \beta) M_S$$

(40)

où α et β sont des constantes.

L'aimantation de chaque site est colinéaire au champ magnétique qui existe à son emplacement. Si nous ajoutons un champ statique transversal H_1 , avec :

$$H_1 \ll |H_I|, |H_S|$$

on peut montrer les aimantations des sous-réseaux ne changent pas en valeur absolue. Chaque vecteur aimantation tourne d'un petit angle par rapport à sa direction initiale pour s'aligner dans la direction du champ résultant.

Nous avons :

$$\begin{aligned}\theta_I &\approx \frac{H_1}{H_I} \\ \theta_S &\approx \frac{H_1}{H_S}\end{aligned}$$

L'aimantation transversale $M_\perp$ qui apparaît est donnée par :

$$M_\perp \approx M_I \theta_I + M_S \theta_S = M_I \frac{H_1}{H_I} + M_S \frac{H_1}{H_S} .$$

Compte tenu de (40), il vient :

$$\begin{aligned}M_\perp &= \frac{2H_1}{\alpha - \beta} \\ \chi_\perp &= \frac{M_\perp}{H_1} = \frac{2}{\alpha - \beta} = \text{Cte} .\end{aligned}$$

H_I et H_S sont les champs dipolaires que nous avons définis dans la section (II.A.1). Les composantes suivant les trois axes sont :

$$\begin{aligned}H_x^i &= - \frac{1}{\gamma^2 \hbar} \sum_j A_{ij} I_x^j \\ H_y^i &= - \frac{1}{\gamma^2 \hbar} \sum_j A_{ij} I_y^j \\ H_z^i &= \frac{2}{\gamma^2 \hbar} \sum_j A_{ij} I_z^j\end{aligned} \quad (41)$$

les sommations s'étendant sur tous les sites du cristal. I_x^i , I_y^i et I_z^i désignent ici les composantes du vecteur aimantation moyenne au site j , ce qui explique la présence du facteur dimensionnel $1/\gamma^2 \hbar$.

Les configurations antiferromagnétiques que nous étudions sont décrites par :

$$\begin{cases} I_x^j = 0 \\ I_y^j = 0 \\ I_z^j = m e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_j} \end{cases} \quad (42)$$

avec
$$- \quad m = \frac{|M_I|}{N/2} = \frac{|M_S|}{N/2} \quad (43)$$

$$- \quad \vec{K}_0 \cdot \vec{r}_i = \begin{cases} 2n\pi & \text{quand } i \in \{I\} \\ (2n+1)\pi & \text{quand } i \in \{S\} \end{cases} \quad (44)$$

Les composantes du champ dipolaire s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \begin{cases} H_x^i = 0 \\ H_y^i = 0 \\ H_z^i = \frac{2m}{\gamma^2 \hbar} \sum_j A_{ij} e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_j} \end{cases} \\ = \frac{2m}{\gamma^2 \hbar} e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_i} \sum_j A_{ij} e^{-i\vec{K}_0 \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \\ = \frac{2m}{\gamma^2 \hbar} e^{i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_i} D(\vec{K}_0) \end{aligned}$$

Et compte tenu de (43) et (44), nous pouvons écrire :

$$H_I = 4 \frac{M_I}{N\gamma^2 \hbar} D(\vec{K}_0)$$

$$H_S = 4 \frac{M_S}{N\gamma^2 \hbar} D(\vec{K}_0)$$

Par identification avec (40), nous déduisons :

$$(\alpha - \beta) = \frac{D(\vec{K}_0)}{N\gamma^2\hbar} \quad .$$

D'où :

$$\chi_{\perp}^0 = \frac{N\gamma^2\hbar}{2D(\vec{K}_0)} \quad .$$

2. - Susceptibilité perpendiculaire dans l'état paramagnétique

Dans le domaine des températures élevées, nous pouvons décrire la variation de $\chi_{\perp}$ par un développement limité en puissances croissantes de $1/T$:

$$\chi_{\perp} = a_1 \frac{1}{T} + a_2 \frac{1}{T^2} + a_3 \frac{1}{T^3} + \dots$$

ou encore en puissances croissantes de P_i :

$$\chi_{\perp} = b_1 P_i + b_2 P_i^2 + b_3 P_i^3 + \dots$$

Nous obtenons la loi de Curie en limitant les développements au premier ordre.

Si nous appliquons un champ transversal d'intensité H_1 , l'aimantation macroscopique qui apparaît quand le système est à la température T est donnée par la loi de Curie qui s'écrit :

$$\chi_{\perp} = \frac{M_1}{H_1} = \frac{N\mu^2 I(I+1)}{3k_B T}$$

où μ est la valeur du moment magnétique du noyau de spin I . Dans le cas présent, nous avons :

$$\chi_{\perp} = \frac{N\gamma^2\hbar}{4k_B T} \quad ,$$

compte tenu du fait que les énergies sont exprimées en unités de fréquence. En fonction de P_i , la formule devient :

$$\chi_{\perp} = \frac{N\gamma^2\hbar}{2\omega'_L} P_i \quad .$$

Les premiers coefficients des développements limités sont donc :

$$a_1 = \frac{N\gamma^2\hbar}{4k_B}$$

$$b_1 = \frac{N\gamma^2\hbar}{2\omega'_L}$$

Afin de se faire une idée de la limite de validité de la loi linéaire de Curie, on peut pousser les développements limités à des ordres supérieurs.

Ces calculs ont été faits jusqu'au troisième ordre en $1/T$ pour la susceptibilité perpendiculaire $\chi_{\perp}(T)$ et pour l'entropie $S(T)$ en utilisant une technique de développement en diagrammes^[12]. La correspondance entre T et P_i est établie par l'intermédiaire de S en utilisant la formule classique :

$$S/Nk_B = \log 2 - \frac{1}{2} [(1+P_i)\log(1+P_i) + (1-P_i)\log(1-P_i)] \quad .$$

Les calculs numériques ont été effectués dans le cas $H_O // [100]$, pour les températures positives (arrangement I à basses températures) et pour les températures négatives (arrangement II à basses températures). La figure 9 donne une idée des déviations par rapport à la loi linéaire dans les deux cas. Il est à noter que les valeurs portées sur la figure sont des valeurs absolues.

Nous pouvons voir que jusqu'à 20 %, les susceptibilités perpendiculaires suivent bien la loi de Curie. A partir de 20 %, les termes d'ordre supérieurs commencent à se manifester ; la susceptibilité croît plus vite que P_i pour les températures positives, et moins vite que P_i pour les températures négatives.

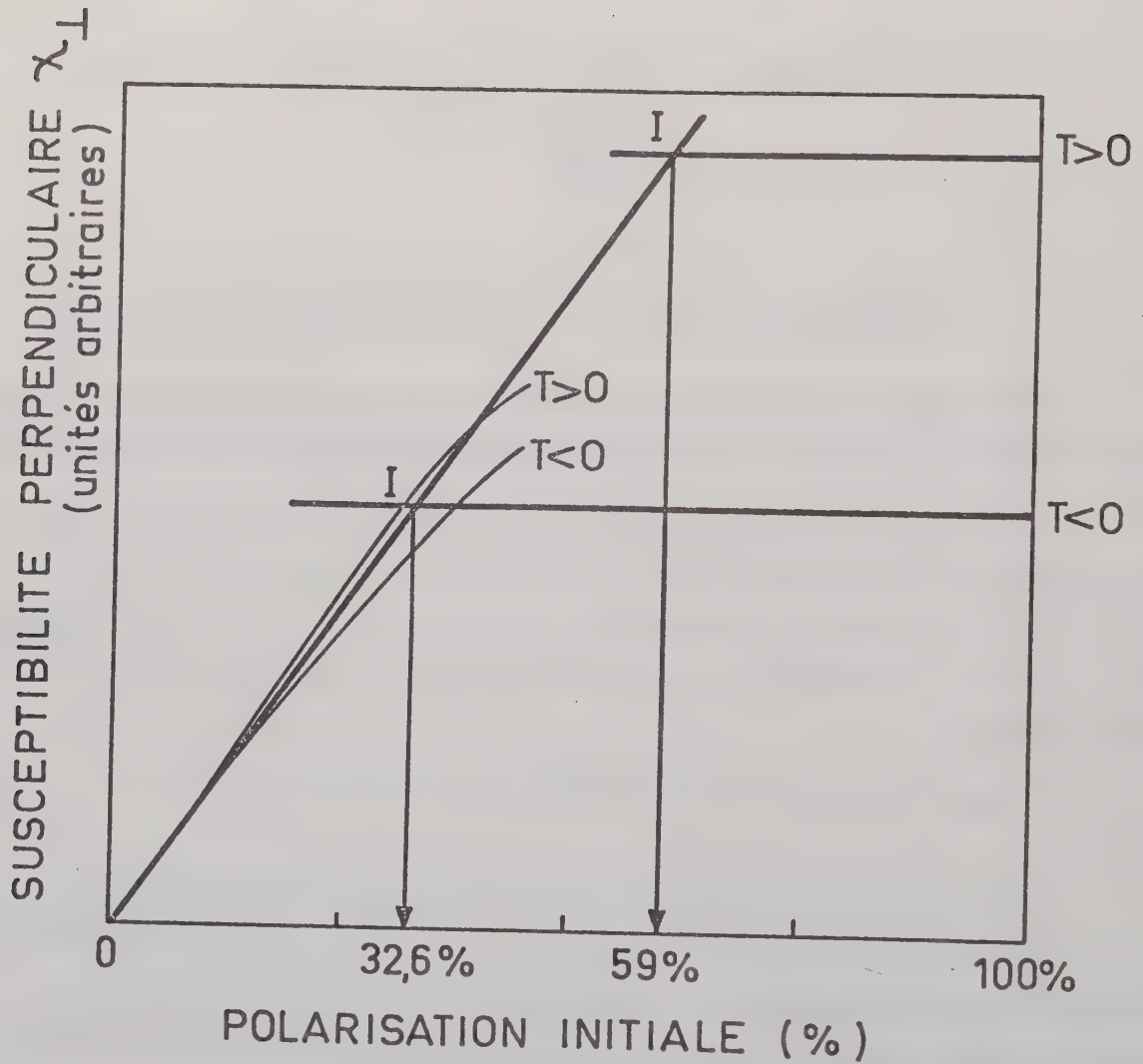


FIG.9

Résultats de la méthode W.H.T pour le cas $H_0 \parallel [100]$. Les courbes en trait fin représentent un développement poussé jusqu'au troisième ordre en P_i .

3. - Méthode mixte W.HT : détermination du point critique

Nous avons trouvé :

$$- \chi_{\perp} = \frac{N\gamma^2 \hbar}{2D(\vec{K}_0)} \quad \text{dans l'état antiferromagnétique,}$$

$$- \chi_{\perp} = \frac{N\gamma^2 \hbar}{2\omega'_L} P_i \quad \text{au second ordre près dans l'état paramagnétique.}$$

En prenant l'abscisse du point d'intersection des deux droites, nous avons :

$$P_c = \frac{\omega'_L}{D(\vec{K}_0)} .$$

Compte tenu de (39), nous obtenons :

$$T_c = \frac{D(\vec{K}_0)}{k_B} .$$

Les résultats numériques concernant les trois configurations antiferromagnétiques sont donnés par le tableau IV . Nous y avons aussi fait figurer les résultats numériques calculés par la méthode des fonctions de Green.

Nous reviendrons sur ces résultats dans le chapitre suivant.

TABLEAU IV

Arrangements	Méthodes	T _c	P _c	S _c /Nk _B (*)
I H _O //[100], T>0	Green RPA	+ 0,265.10 ⁻⁶ °K	55,2 %	0,532
	W.HT	+ 0,34.10 ⁻⁶ °K	59 %	0,508
II H _O //[100], T<0	Green RPA	- 0,590.10 ⁻⁶ °K	12,2 %	0,686
	W.HT	- 0,62.10 ⁻⁶ °K	32,6 %	0,638
III H _O //[110], T>0	Green RPA			
	W.HT	+ 0,31.10 ⁻⁶ °K	40,5 %	0,610

(*) quand $|T| \rightarrow \infty$, $S/Nk_B \rightarrow \log 2 = 0,693$

CHAPITRE III

ASPECTS EXPERIMENTAUX

L'étude expérimentale des états ordonnés d'un système de spins nucléaires sera exposée de façon détaillée dans une autre étude^[13]. Nous nous bornerons ici à en donner seulement une idée, en présentant les principales données expérimentales et en décrivant une expérience type (section A). Nous préférons plutôt mettre l'accent sur les deux difficultés qui dominent toute l'étude expérimentale, à savoir les limitations rencontrées dans la polarisation par "effet solide", et les phénomènes non adiabatiques qui se produisent au cours d'un passage rapide ; ces deux problèmes seront analysés dans la section B. Dans la section C sera exposé l'état actuel de l'étude expérimentale ; nous présenterons les premiers résultats expérimentaux qui ont été obtenus et nous les comparerons aux prévisions théoriques.

A - LES DONNEES EXPERIMENTALES - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE TYPE

1. - Les données expérimentales

Les échantillons utilisés sont des monocristaux de CaF_2 . L'ensemble des ions F^- forment un réseau cubique simple de paramètre de maille :

$$a = 2,74 \text{ \AA}.$$

Les ions Ca^{2+} viennent se placer de façon régulière au centre d'un cube sur deux.

Les ions Ca^{2+} ne sont pas magnétiques et ne jouent aucun rôle dans notre problème. Le système de moments nucléaires en interaction est formé par les noyaux de F^- de spin $1/2$. Dans un champ magnétique de 10 kOe, le moment magnétique nucléaire du Fluor possède une fréquence de Larmor :

$$\omega_n / 2\pi = 40,05 \text{ MHz},$$

ce qui correspond à un rapport gyromagnétique :

$$\gamma = 2,516.10^4 \text{ radians s}^{-1}\text{e}^{-1}.$$

Les échantillons utilisés sont taillés en forme de sphère de telle façon que le champ de Lorentz soit exactement égal au champ appliqué H_0 . Les diamètres sont de l'ordre de 1,3 mm.

Afin de pouvoir polariser les moments nucléaires par "effet solide", le cristal est dopé avec des ions paramagnétiques de Terres Rares à très faible concentration (1 ion de terre rare pour $\sim 10^4$ ions F^-). Les ions que nous avons utilisés sont U^{3+} et T_m^{2+} . Dans le réseau de CaF_2 , ils viennent prendre la place d'un ion Ca^{2+} ; pour U^{3+} , la compensation de charge est assurée par la présence d'un ion F^- au centre d'un des cubes adjacents. L'état fondamental dans les deux cas est un doublet de Kramers.

Dans le cas de U^{3+} , l'environnement possède une symétrie tétragonale, et le "tenseur" gyromagnétique $\bar{g}$ est alors défini par les deux paramètres :

$$g_{//} = 3,531 \pm 0,003^{[14]}$$

$$g_{\perp} = 1,880 \pm 0,003$$

Pour une direction quelconque du champ magnétique faisant un angle α avec l'axe principal, nous avons :

$$g^2(\alpha) = g_{//}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha.$$

Les axes principaux des différents sites sont également répartis le long des trois directions C_4 du réseau cubique, et l'on observe en général, pour une fréquence d'irradiation donnée, trois raies de résonance à trois valeurs différentes du champ.

Pour T_m^{2+} , l'environnement est à symétrie cubique, nous avons un "tenseur" $\bar{g}$ isotrope défini par :

$$g = 3,452 \pm 0,003^{[15]}.$$

Il existe en plus une interaction hyperfine avec le noyau de spin $1/2$. Le spectre de résonance électronique se compose de deux raies séparées de 1.101 MHz .

Les données concernant les deux cas ci-dessus sont rassemblées dans le tableau V . Pour fixer les idées, nous y avons fait figurer les différentes valeurs du champ de résonance correspondant à une fréquence d'irradiation de $70,5$ GHz .

2. - Description d'une expérience type

L'expérience a pour but de mesurer la susceptibilité perpendiculaire statique par rapport au référentiel tournant, et en champ effectif nul. Le système de moments nucléaires est fortement refroidi au préalable par polarisation dynamique, puis par désaimantation dynamique dans le référentiel tournant.

Nous prenons comme exemple le cas d'un échantillon de CaF_2 dopé avec des ions U^{3+} . Le cristal est placé dans un bain d' He^3 liquide dont la température peut descendre jusqu'à $0,3^\circ\text{K}$. Avec le dispositif cryogénique utilisé, le domaine de température dans lequel nous travaillons habituellement se situe entre $0,3^\circ\text{K}$ et 1°K .

En orientant un axe C_4 parallèlement à la direction du champ magnétique, nous pouvons observer une résonance électronique à la fréquence

$$\omega_e/2\pi = 70,5 \text{ GHz}$$

dans un champ magnétique homogène

$$H_0 = 26,76 \text{ kOe} .$$

Dans ces conditions, la fréquence de résonance nucléaire est :

$$\omega_n/2\pi = 107 \text{ MHz} .$$

Le tableau VI donne les valeurs correspondantes des polarisations électronique et nucléaire à l'équilibre, ainsi que les temps de relaxation nucléaires Zeeman T_1 et dipolaire T_D .

TABLEAU V

Ions	Symétrie du tenseur $\bar{g}$	Valeurs principales de $\bar{g}$	Champs de résonance pour $\omega_e/2\pi = 70,5$ GHz	Spin du noyau et interaction h.f.
U^{3+}	tétraгонаle	$g_{//} = 3,531$ $g_{\perp} = 1,880$	14,23 kOe 26,76 kOe	$I = 0$ néant
T_m^{2+}	cubique	$g = 3,452$	14,57 kOe	$I = 1/2$ 1.101 MHz

Pour irradier les transitions d' "effet solide", nous gardons la fréquence ω_e fixe, et nous nous mettons à un champ :

$$H = H_o + \Delta H_o$$

avec :

$$\left| \frac{\Delta H_o}{H_o} \right| = \left| \frac{\omega_n}{\omega_e} \right|$$

Compte tenu des valeurs numériques ci-dessus, nous avons :

$$|\Delta H_o| \simeq 40 \text{ Oe} .$$

Nous pouvons en outre choisir le signe de la polarisation nucléaire finale P_n en fixant le signe de ΔH_o . En effet, nous avons l'inégalité suivante, qu'il est facile de vérifier :

$$\Delta H_o \cdot P_n > 0 .$$

Nous commençons la polarisation à une température du bain d'He³ de l'ordre de 1°K. La puissance d'hyperfréquence dissipée dans le bain est de l'ordre de 50 mW. Dans ces conditions, le temps de polarisation est voisin de 45 mn ; les polarisations nucléaires maximums obtenues se situent entre 35 % et 40 % .

Dans un deuxième stade, la puissance dissipée est ramenée aux environs de 10 mW , tandis que le bain d'He³ est soumis à un pompage secondaire. Sa température se stabilise autour de 0,6°K. Le temps de polarisation se rallonge considérablement (~ 3 heures), et les polarisations nucléaires les plus élevées obtenues de cette façon se situent aux environs de 65 % .

Ces valeurs sont toujours très inférieures aux prévisions théoriques (section I.B) qui correspondent à :

$$P_n = P_e^{eq} .$$

TABLEAU VI

T_{res}	p_e^{eq}	p_n^{eq}	T_1	T_D
1°K	93,40 %	0,26 %	50 mm	0,3 s
0,3°K	99,99 %	0,86 %	$\sim 1 \text{ mois}^{(*)}$	$\sim 100 \text{ s}$

(*) valeur calculée par extrapolation des résultats à plus hautes températures

Les causes possibles de ce désaccord seront présentées dans la section III.B. Elles nous empêchent en tout cas d'atteindre le domaine des très basses températures et limitent par conséquent notre champ d'investigation.

Une fois la polarisation limite atteinte, l'irradiation est coupée et la température du bain descend à une valeur minimum voisine de $0,3^\circ\text{K}$. Le temps de relaxation T_1 devient extrêmement long (tableau VI), et la polarisation nucléaire P_n ne décroît pratiquement pas.

Nous effectuons alors la désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant. Nous utilisons le dispositif classique dit des "bobines croisées" [16], qui permet d'enregistrer simultanément la réponse du système (signal de dispersion).

Le champ magnétique est réglé à une valeur :

$$H = H_0 + h \quad ,$$

h étant choisi de telle façon qu'on soit nettement hors de la raie de résonance. En pratique, nous prenons :

$$h \simeq 20 H'_L \simeq 40 \text{ Oe} \gg H'_L \quad .$$

Le signe à donner à la température T du système de spins dans le référentiel tournant est déterminé par le choix du signe de h , compte tenu du signe de la polarisation initiale P_i . On peut vérifier aisément que la règle suivante est valable :

$$hTP_i > 0 \quad .$$

Ce choix étant fait, nous irradiions le cristal à la fréquence ω_n . Le passage rapide est effectué simplement en balayant le champ magnétique à une vitesse constante de $H_0 + h$ à $H_0 - h$. A la résonance, l'amplitude du signal de dispersion est directement proportionnelle à χ_1 .

A la fin du passage rapide, la polarisation finale P_f a un signe opposé au signe de P_i . Si le passage rapide a été parfaitement isentropique, nous devons avoir :

$$P_f = - P_i .$$

Expérimentalement, nous avons toujours observé :

$$|P_f| < |P_i| ,$$

la perte relative étant de l'ordre de 15 % à 20 % . L'augmentation d'entropie qui en résulte est due à des phénomènes dissipatifs dont nous n'avons pas tenu compte dans l'étude théorique. Ils seront décrits dans la partie suivante.

B - LES DIFFICULTES EXPERIMENTALES - ANALYSES

1. - Les principales causes des limitations pour l' "effet solide"

Les plus gros efforts dans le domaine expérimental se sont portés sur la polarisation dynamique par "effet solide", pour essayer d'obtenir des polarisations nucléaires de plus en plus élevées. Le problème est d'autant plus difficile que les causes éventuelles des limitations sont nombreuses. Aussi, nous allons nous contenter de les passer en revue en les commentant brièvement.

a) Influence de la puissance d'irradiation

Nous avons vu (partie I.B) que la polarisation nucléaire maximum

$$P_n = P_e^{eq} = Th \frac{\omega_e}{2k_B T_{res}}$$

est obtenue avec la condition nécessaire :

$$W N_e T_1 \gg 1 \quad (40)$$

W est directement proportionnel à la puissance utile P_u pour "l'effet solide",

T_1 , qui est le temps de relaxation nucléaire, dépend fortement de T_{res} (voir tableau VI).

Pour réaliser la condition (40), on peut augmenter la puissance totale P_t de l'hyperfréquence. Ce faisant, on augmente dans la même proportion la partie de la puissance parasite inévitable qui chauffe le cristal par absorption diélectrique, et T_{res} augmente aussi. T_1 peut alors décroître très rapidement, et il peut se trouver que la condition (40) ne soit jamais réalisée de façon satisfaisante. Ceci est encore aggravée par l'existence de la résistance de Kapitza^[17], qui, aux très basses températures, entrave l'évacuation de chaleur du cristal vers le bain d'hélium liquide.

Comme l'échauffement diélectrique est due à la composante électrique de l'onde électromagnétique, on peut augmenter le rendement

$$r = \frac{P_u}{P_t}$$

en prenant une bonne cavité résonnante. On place alors le cristal dans une région de l'espace où il y a un maximum d'énergie magnétique et un minimum d'énergie électrique. Ceci est d'autant plus difficile à réaliser de façon satisfaisante que les longueurs d'ondes utilisées sont plus faibles.

b) Influence du caractère inhomogène de la raie électronique

L'étude théorique a été faite dans le cas d'une raie électronique homogène. En fait, pour U^{3+} et T_m^{2+} dans CaF_2 , il existe une interaction super-hyperfine avec un certain nombre de spins nucléaires voisins^[18,19]. Chaque raie doit être considérée en première approximation comme composée d'un certain nombre de paquets distincts. Quand on irradie à une fréquence fixe, un seul paquet participe à l' "effet solide", et le nombre de spins électroniques utilisés n'est qu'une fraction du nombre total. Il peut en résulter un rallongement considérable du temps de polarisation. Si on tient compte des instabilités inévitables de l'appareillage, ceci peut aboutir en pratique à abaisser la polarisation maximum qu'on peut effectivement atteindre.

On peut essayer d'utiliser un plus grand nombre de spins électroniques en modulant la fréquence d'irradiation (ou le champ magnétique) pendant la polarisation, de façon à couvrir la largeur totale de la raie électronique. Expérimentalement, nous avons trouvé que la vitesse de polarisation est augmentée de 20 % à 50 % suivant les cas.

c) Le phénomène d'engorgement des phonons ("Phonon-bottleneck")

C'est un phénomène bien connu en résonance électronique, et qui a été étudié par de nombreux auteurs^[20,21].

Au cours de l' "effet solide", chaque processus élémentaire entraîne la création d'un phonon d'énergie ω_e . Soit $n(\omega)d\omega$ nombre total de phonons dans la bande $(\omega, \omega+d\omega)$ présents dans le réseau. En appelant $\rho(\omega)$ la densité d'états correspondante, nous avons à l'équilibre thermique :

$$n_{eq}(\omega) = \frac{\rho(\omega)}{\frac{\omega}{k_B T_{res} - 1}} .$$

L'excès de phonons créé par la polarisation dynamique peut soit se thermaliser dans tout le spectre d'énergie des phonons par interaction phonon-phonon, soit passer directement dans le bain d'hélium liquide. L'ensemble de ces mécanismes détermine un temps de relaxation T_{ph} pour l'excédent de phonons $n(\omega_e) - n_{eq}(\omega_e)$ d'énergie ω_e . Un calcul simplifié conduit à la relation suivante, en régime permanent :

$$\frac{n(\omega_e) - n_{eq}(\omega_e)}{n_{eq}(\omega_e)} \simeq \frac{N_e}{n_{eq}(\omega_e)} \frac{T_{ph}}{T_{1e}}$$

où N_e est le nombre de spins électroniques qui participent à la polarisation et T_{1e} est leur temps de relaxation.

Si nous n'avons pas l'inégalité :

$$\frac{N_e}{n_{eq}(\omega_e)} \frac{T_{ph}}{T_{le}} \ll 1 ,$$

l'excès de phonons d'énergie ω_e est non négligeable. Pour les spins électroniques qui sont en contact thermique avec ces phonons, tout se passe comme si le réseau était à une température plus élevée T'_{res} , définie par la relation :

$$n(\omega_e) = \frac{\rho(\omega_e)}{\frac{\omega_e}{k_B T'_{res}} - 1} .$$

Par conséquent, leur polarisation en régime permanent devient :

$$P_e = Th \frac{\omega_e}{2k_B T'_{res}} < P_e^{eq} .$$

Nous avons présenté une description simplifiée du "phonon bottleneck" en vue d'en dégager la nature physique. Il est possible d'écrire les équations du mouvement du système composé des spins électroniques, des spins nucléaires et des phonons. On arrive alors à un système d'équations différentielles non linéaires pour P_n , P_e et $n(\omega_e)$. On peut en tirer les conclusions suivantes^[22] :

- L'existence d'un "phonon-bottleneck" ne change pas la valeur théorique de la polarisation nucléaire limite.
- Par contre, suivant l'importance du phénomène, la vitesse de polarisation peut être réduite de façon extrêmement sévère. Ceci peut introduire en pratique une limitation en polarisation nucléaire si on tient compte des instabilités inévitables de l'appareillage.

Pour diminuer le "phonon-bottleneck", on peut par exemple augmenter le nombre de phonons en contact thermique avec les spins électroniques. Pour cela, on peut moduler le champ magnétique en même temps qu'on polarise.

Compte tenu de la loi de variation :

$$\rho(\omega) \propto \omega^2$$

de la densité d'état, on peut encore polariser à des champs magnétiques plus élevés pour augmenter ce nombre de phonons.

2. - Les phénomènes non-adiabatiques au cours d'un passage rapide

Nous allons revenir dans cette section sur l'étude du passage rapide, afin de relever toutes les causes de non adiabaticité qui peuvent exister au cours du processus. Cette étude ayant déjà fait l'objet d'une publication^[23], nous en donnerons ici une description uniquement qualitative basée sur des considérations thermodynamiques.

Le système que nous considérons est composé d'un grand nombre de moments nucléaires en interaction placés dans un champ magnétique uniforme. Dans le référentiel tournant, l'hamiltonien effectif s'écrit :

$$\mathcal{H} = Z + \mathcal{H}'_D = \Delta I_z + \mathcal{H}'_D \quad .$$

Nous ne tenons pas compte du terme $\omega_1 I_x$ qui possède une capacité calorifique négligeable. Son rôle consiste uniquement à assurer un contact thermique entre le réservoir Zeeman et le réservoir dipolaire.

Le système n'est soumis à aucune action extérieure, à l'exception d'un paramètre réglable qui est le champ magnétique effectif h , avec :

$$h = - \frac{\Delta}{\gamma}$$

Un tel système est dit thermo-isolé, et on peut montrer^[24] que si le paramètre extérieur varie suffisamment lentement (processus adiabatique), l'entropie du système est conservé ; le processus est alors réversible.

Comme :

$$[Z, \mathcal{H}'_D] = 0 \quad ,$$

le système peut se diviser en deux sous-systèmes (Z) et $(\mathcal{H}'_D)$, avec des températures inverses respectives β_Z et β_D différentes. En présence d'une irradiation représentée par le terme $\omega_1 I_x$, elles s'égalisent avec une constante de temps T_{mel} , donnée par :

$$T_{mel}^{-1} = \pi \omega_1^2 \left(1 + \frac{\Delta^2}{\omega_L'^2}\right) g(\Delta)$$

où $g(\Delta)$ est la forme normalisée de la courbe d'absorption. T_{mel} est donc infini quand on se trouve hors de la raie. Dans ce cas, (Z) et $(\mathcal{H}'_D)$ sont eux-mêmes des systèmes thermo-isolés.

D'après ce qui précède, il y a non conservation de l'entropie du système, chaque fois que les conditions suivantes ne sont pas remplies de façon "presque parfaite":

a) La vitesse de variation du paramètre extérieur doit être très petite devant les vitesses de réarrangement interne du système.

b) Le système doit être isolé thermiquement de l'extérieur de façon "presque parfaite".

Tous les passages rapides sont effectués à une vitesse constante d'environ 1 Oe/s, et l'amplitude totale de balayage est de l'ordre de 60 Oe. La durée totale du processus est :

$$T_{tot} \simeq 60 \text{ s} .$$

Ce temps peut servir à caractériser la vitesse de variation du paramètre extérieur.

Les autres temps caractéristiques qui interviennent dans le problème sont :

- le temps de réarrangement interne des sous-systèmes qu'on désigne habituellement par T_2 . Dans le cas présent, nous avons :

$$T_2 \simeq 20.10^{-6} \text{ s}$$

- les temps de relaxation vers le réseau des sous-systèmes (tableau VI). Pour (Z) , nous avons :

$$T_1 \simeq 3.10^6 \text{ s}$$

et pour $(\mathcal{H}'_D)$, nous avons :

$$T_D \simeq 10^2 \text{ s} .$$

Ils caractérisent le degré d'isolation thermique par rapport au réseau.

- Le temps de mélange T_{mel} entre β_Z et β_D sous l'effet d'une irradiation.

Nous considérons maintenant les phases successives du passage rapide représentées sur la figure 10 . En A , les températures inverses initiales sont β_Z^i et $\beta_D^i = \beta_{\text{res}}$, et l'aimantation totale du système est proportionnelle à P_i . Dans ce qui suit, les pertes pour chaque phase seront exprimées en valeurs relatives de $|P_i|$. Les résultats numériques que nous donnerons pour fixer les idées se rapportent au cas $H_0 // [1,0,0]$. Ils ont été calculés dans l'approximation des hautes températures.

Phase AB - Seul β_Z varie en fonction de Δ . Compte tenu de l'inégalité :

$$T_2 \ll T_{\text{tot}} ,$$

la condition a) est satisfaite.

Comme $\beta_D = \beta_{\text{res}}$, le sous-système $(\mathcal{H}'_D)$ n'échange pas de chaleur avec le réseau. Il en est de même pour (Z) car :

$$T_1 \gg T_{\text{tot}} .$$

La condition b) est aussi satisfaite. La phase AB est isentropique avec une excellente approximation.

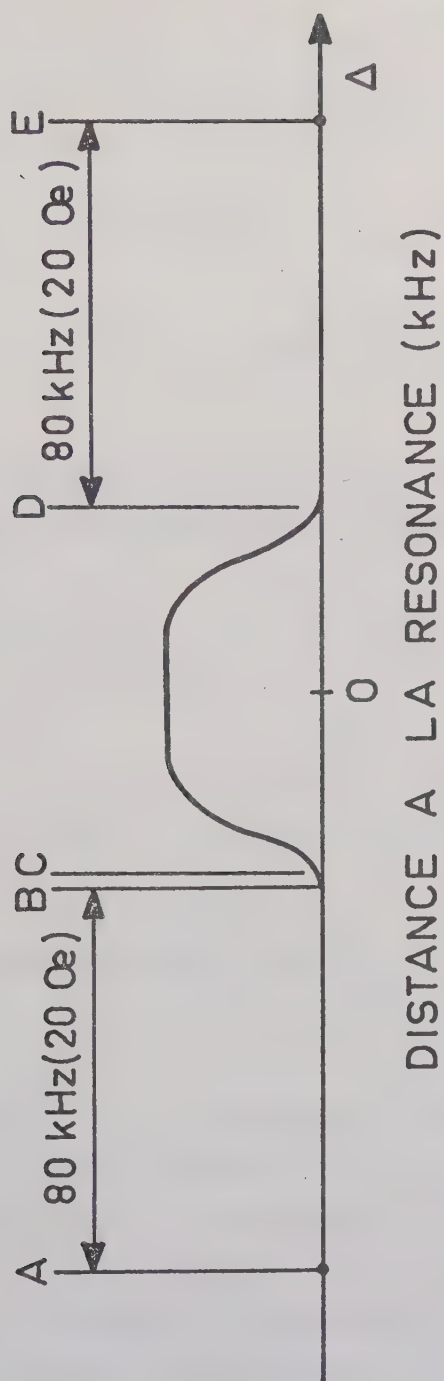


FIG.10

Les différentes phases d'un passage rapide. La forme de la raie d'absorption à faible niveau correspond à la fonction $g(\Delta)$ qui intervient dans l'expression du temps de mélange. Les valeurs numériques sont données à titre indicatif.

Phase BC - On peut considérer que dans un intervalle très petit autour d'une valeur Δ_0 , T_{mel} passe d'une valeur infinie à une valeur finie. Les deux sous-systèmes égalisent rapidement leurs températures, tandis que l'énergie totale du système reste pratiquement constante. En vertu du deuxième principe, l'entropie totale du système augmente. Le calcul donne :

$$\Delta_0 \simeq 8.10 \text{ Oe}$$

$$\frac{\delta p_i}{p_i} \simeq 0,04 - 0,06 \quad .$$

Phase CD - (Z) et ($\mathcal{H}'_D$) sont en contact thermique et la température commune varie en fonction de Δ . Pour satisfaire à la condition a), nous devons avoir :

$$T_2, T_{mel} \ll T_{tot} \quad .$$

De son côté, la condition b) exige :

$$T_{tot} \ll T_D, T_1 \quad .$$

Finalement, en ne gardant que les conditions les plus restrictives, il faut satisfaire la double inégalité :

$$T_{mel} \ll T_{tot} \ll T_D \quad .$$

Pour avoir un long temps de relaxation T_D , on a intérêt à travailler à la température la plus basse possible. Pour diminuer T_{mel} , on peut augmenter l'intensité de l'irradiation ; cette possibilité est cependant limitée par l'effet d'échauffement du cristal dû à l'absorption diélectrique.

Finalement, compte tenu des conditions expérimentales, il existe un compromis qui correspond à un minimum de perte au cours de cette phase. Les valeurs numériques sont les suivantes :

$$T_{\text{res}} = 0,3^{\circ}\text{K}$$

$$H_1 \simeq 100 \text{ mOe}$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\Delta}{dt} \simeq 1 \text{ Oe/s} \quad .$$

La perte correspondante est :

$$\frac{\delta P_i}{P_i} \simeq 0,12 \quad .$$

Phase DE - A partir du point D , T_{mel} redevient très grand et les deux sous-systèmes ne sont plus en contact thermique. La température de $(\mathcal{H}'_D)$ va relaxer vers T_{res} ; il en résulte une augmentation d'entropie qui est négligeable, compte tenu de sa faible capacité calorifique. La température de (Z) varie en fonction de Δ , la transformation est réversible comme lors de la phase AB .

En E , nous nous retrouvons avec une polarisation P_f de signe opposé à P_i . La perte totale au cours du passage est :

$$\left. \frac{\delta P_i}{P_i} \right|_{BC} + \left. \frac{\delta P_i}{P_i} \right|_{CD} \simeq \frac{|P_i| - |P_f|}{|P_i|} \simeq 0,16 - 0,18$$

Les calculs ont été faits dans l'approximation des hautes températures. La vérification expérimentale s'est avérée satisfaisante même jusqu'à des polarisations relativement élevées ($\sim 60\%$).

Ces phénomènes non-adiabatiques que nous venons de mettre en évidence sont gênants d'abord parce qu'ils correspondent à un échauffement du système, ensuite, parce qu'ils obligent à faire une interpolation pour estimer la valeur de l'entropie au centre du passage, puisqu'elle n'est plus constante au cours du processus.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La mise en évidence d'un état ordonné d'un système de spins repose en général sur tout un ensemble de mesures. Ces mesures portent sur des grandeurs macroscopiques telles que les susceptibilités, la chaleur spécifique, l'aimantation spontanée, etc... . On étudie les comportements de ces différentes grandeurs en fonction des paramètres thermodynamiques (en général c'est la température du système, dans le cas présent, c'est l'entropie par l'intermédiaire du paramètre P_i). Chaque résultat expérimental conforme aux prévisions théoriques est un argument supplémentaire en faveur des hypothèses de départ.

Dans l'étude des systèmes de moments nucléaires, on se heurte à un handicap sévère qui est dû à l'extrême petitesse de ces moments. Si nous voulons établir une comparaison avec un système équivalent de moments électroniques, nous constatons qu'en gros, les aimantations sont 10^3 fois plus petites, tandis que pour les susceptibilités, les énergies et les chaleurs spécifiques, le rapport est de 10^6 .

Ces difficultés peuvent être compensées en faisant appel à une méthode résonnante. Malheureusement, elle ne s'applique pas à toutes les mesures. Dans notre cas, nous l'avons utilisée pour mesurer $\chi_{\perp}$; mais ceci a été possible uniquement parce que les désaimantations adiabatiques sont effectuées dans le référentiel tournant (voir I.C).

Les mesures ont été faites dans le cas $H_o \parallel [100]$ pour les températures positives ($\chi_{\perp}^{(+)}$), et pour les températures négatives ($\chi_{\perp}^{(-)}$). Nous rappelons qu'à basses températures les arrangements prévus par la théorie sont respectivement les arrangements I et II. (voir figure 3 et tableau IV). Sur la figure 11 sont portées les valeurs expérimentales de $\chi_{\perp}^{(+)}$ et $\chi_{\perp}^{(-)}$ en fonction des polarisations initiales P_i . Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Dans la région des hautes températures

$$P_i \leq 20 \% ,$$

SUSCEPTIBILITE PÉRPENDICULAIRE $\chi_{\perp}$
(unités arbitraires)

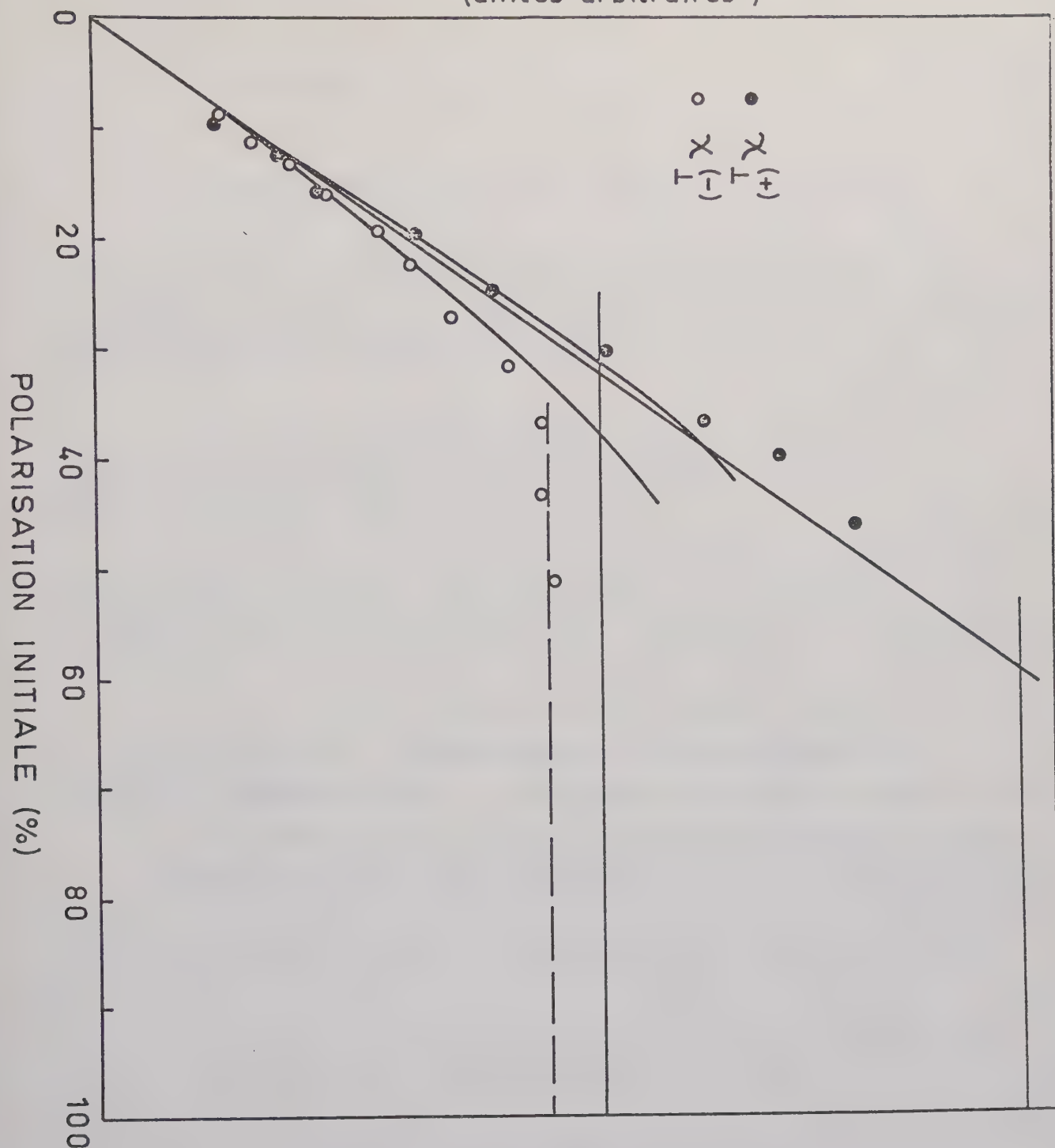


FIG.11

Amplitudes au centre du passage rapide des signaux de dispersion de ^{19}F dans CaF_2 en fonction de la polarisation initiale, pour les températures positives (●) et négatives (○).

On retrouve également les courbes de la figure 9. Celles-ci ont été soumises à une homothétie sur les ordonnées de façon à obtenir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux dans la région où le système est paramagnétique.

nous avons :

$$\chi_{\perp}^{+} = \chi_{\perp}^{(-)} \propto P_i .$$

C'est la loi de Curie pour les systèmes paramagnétiques.

- Pour des polarisations un peu plus élevées, $\chi_{\perp}^{(+)}$ et $\chi_{\perp}^{(-)}$ s'écartent de la loi de Curie. Leurs déviations respectives par rapport à la loi linéaire sont vérifiées au moins qualitativement par un développement limité au 3ème ordre en P_i .

- Entre 37 % et 50 % $\chi_{\perp}^{(-)}$ devient constant aux erreurs d'expérience près, alors de la variation de $\chi_{\perp}^{(+)}$ ne présente aucune particularité notable.

Pour le domaine des températures positives, les méthodes théoriques utilisées prévoient une transition paramagnétique - antiferromagnétique pour des valeurs de P_i supérieures à 55 %. Avec les polarisations que nous avons obtenues il n'était pas possible de vérifier ce résultat théorique.

Nous pouvons dire que le comportement de $\chi_{\perp}^{(-)}$ est conforme à l'hypothèse d'une transition paramagnétique - antiferromagnétique dans le domaine des températures négatives. D'après la courbe expérimentale, il paraît raisonnable d'adopter l'estimation suivante pour la polarisation critique :

$$P_c \simeq 35 \% .$$

L'entropie critique correspondante est

$$S_c / Nk_B = 0,62 .$$

Ce résultat expérimental est à comparer aux prévisions théoriques (tableau IV) :

- Méthode des fonctions de Green :

$$P_c = 12,2 \% \qquad S_c = 0,686$$

- Méthode mixte W.HT :

$$P_c = 32,6 \%$$

$$S_c = 0,639$$

Nous constatons que la méthode des fonctions de Green avec le découplage de Tyablikov donne une prévision peu satisfaisante pour la polarisation critique. Il faut en voir l'origine dans les défauts inhérents à toute approximation du type RPA, à savoir :

- les effets des fluctuations corrélées des grandeurs microscopiques autour de leurs valeurs moyennes ne sont pas pris en compte, ce qui conduit à sous-estimer l'énergie du système;
- en négligeant les effets des auto-corrélations, on néglige systématiquement les interactions cinématiques^[25,26]. Ces interactions sont d'ailleurs d'autant moins négligeables que le nombre de spin I est plus petit.

On peut se rendre compte que ces approximations conduisent à sur-estimer la valeur de l'entropie critique, ou encore à sous-estimer la polarisation critique.

La méthode mixte W.HT donne une estimation plutôt satisfaisante de P_c et ce, par un calcul extrêmement simple. Une raison possible de cette bonne concordance vient du fait que la région paramagnétique est assez peu étendue (0 % - 35 %) et que la loi linéaire y est relativement bien suivie.

La figure 12 représente deux signaux de dispersion enregistrés au cours des passages rapides, avec la même polarisation initiale :

$$P_i = 45 \% .$$

La figure 12a correspond à une température positive, tandis que la figure 12b correspond à une température négative. Dans ce dernier cas, on peut remarquer la présence d'un "plateau" au sommet de la courbe de dispersion. Comme la polarisation initiale est nettement supérieure à la polarisation critique ($\sim 35 \%$), ce plateau suggère l'existence d'un état antiferromagnétique en champ effectif non nul.

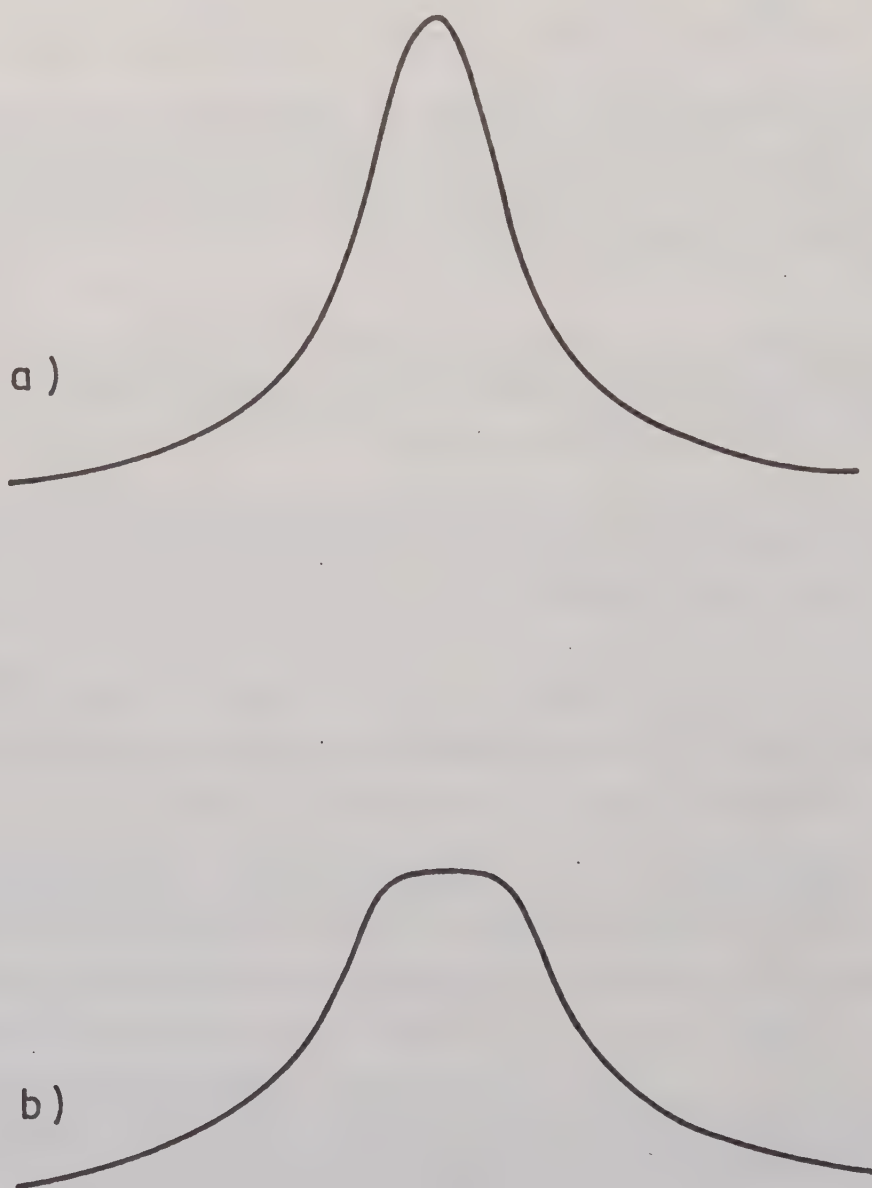


FIG.12

Signaux de dispersion de ^{19}F dans CaF_2 par passage rapide : en température positive (a) et en température négative (b). La polarisation initiale est voisine de 45 % dans les deux cas.

CONCLUSION

Nous avons voulu présenter dans cette étude une vue relativement complète sur le problème des états ordonnés d'un système de moments nucléaires en interaction.

Nous avons ici l'exemple d'un cas où le processus expérimental utilisé impose un cadre bien défini à l'étude théorique ; nous avons vu en particulier qu'il détermine la forme même de l'hamiltonien d'interaction qui est l'hamiltonien dipolaire tronquée $\mathcal{H}'_D$.

Une fois le problème théorique posé, nous avons pris les méthodes les plus simples afin d'essayer de répondre à deux questions qui doivent conditionner toute l'étude théorique : des états ordonnés peuvent-ils exister au sein du système, et dans l'affirmative, dans quel domaine doit se situer le point critique ?

Les calculs ont mis en évidence trois cas pour lesquels des états antiferromagnétiques peuvent raisonnablement exister. Les points critiques respectifs ont été déterminés par deux méthodes différentes.

Les résultats expérimentaux que nous avons présentés constituent un début de vérification expérimentale, mais ils doivent être complétés par un certain nombre de mesures concordantes pour que nous puissions arriver à une certitude.

Nous pouvons dire cependant que ces premiers résultats sont importants dans la mesure où ils représentent un premier pas dans ce domaine tout nouveau qu'est l'étude des états ordonnés dans les systèmes de moments nucléaires en interaction.

APPENDICE A

Nous avons, par définition :

$$A(\vec{k}) = \sum_{\ell} A_{m\ell} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\ell})} \quad (A.1)$$

$$C(\vec{k}) = \sum_{\lambda} A_{m\lambda} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\lambda})} \quad (A.2)$$

La première sommation porte sur tous les sites du sous-réseau $\{I\}$, la deuxième sur tous les sites du sous-réseau $\{S\}$; m désigne un site quelconque du sous-réseau $\{I\}$.

En additionnant membre à membre les deux expressions, nous avons :

$$A(\vec{k}) + C(\vec{k}) = \sum_{\ell} A_{m\ell} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\ell})} + \sum_{\lambda} A_{m\lambda} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\lambda})} .$$

Les deux sommations partielles sont équivalentes à une sommation sans distinction sur tous les sites du cristal ; le deuxième membre est égal par définition à $D(\vec{k})$. Nous avons donc :

$$A(\vec{k}) + C(\vec{k}) = D(\vec{k}) .$$

En retranchant membre à membre (A.1) et (A.2), il vient :

$$A(\vec{k}) - C(\vec{k}) = \sum_{\ell} A_{m\ell} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\ell})} - \sum_{\lambda} A_{m\lambda} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{\lambda})} . \quad (A.3)$$

A chacun des trois arrangements antiferromagnétiques que nous considérons correspond un certain vecteur $\vec{k}_0$ de l'espace réciproque tel que :

$$e^{-i\vec{K}_0 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_\ell)} = +1$$

$$e^{-i\vec{K}_0 \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_\lambda)} = -1$$

Compte tenu de ces égalités, nous pouvons écrire (A.3) de la façon suivante :

$$A(\vec{k}) - C(\vec{k}) = \sum_{\ell} A_{m\ell} e^{-i(\vec{k} + \vec{K}_0) \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_\ell)} + \sum_{\lambda} A_{m\lambda} e^{-i(\vec{k} + \vec{K}_0) \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_\lambda)}.$$

Le deuxième membre est égal par définition à $D(\vec{k} + \vec{K}_0)$. Nous avons finalement :

$$A(\vec{k}) - C(\vec{k}) = D(\vec{k} + \vec{K}_0).$$

APPENDICE B

Nous nous proposons de démontrer les égalités suivantes :

$$\langle I_z^a I_z^b \rangle = \langle S_z^\alpha S_z^\beta \rangle \quad (B.1)$$

$$\langle I_+^a I_-^b \rangle = \langle S_-^\alpha S_+^\beta \rangle \quad (B.2)$$

$$\langle I_-^a I_+^b \rangle = \langle S_+^\alpha S_-^\beta \rangle \quad (B.3)$$

avec

$$\vec{r}_b - \vec{r}_a = \vec{r}_\beta - \vec{r}_\alpha$$

$$\langle I_z^a S_z^\alpha \rangle = \langle S_z^\alpha I_z^a \rangle \quad (B.4)$$

$$\langle I_+^a S_-^\alpha \rangle = \langle I_-^a S_+^\alpha \rangle \quad . \quad (B.5)$$

Les arrangements antiferromagnétiques que nous considérons sont formés de deux sous-réseaux semblables. Chaque sous-réseau se déduit de l'autre par une translation $\vec{\tau}$ de ses sites d'un vecteur $\vec{T}$ tel que :

$$\vec{T} \cdot \vec{K}_0 = (2n+1)\pi \quad n \text{ entier quelconque}$$

suivi d'une rotation R de ses spins d'un angle π autour d'un axe quelconque du plan xOy . Dans ces conditions, pour toute fonction $f(Q)$ d'un opérateur Q , nous avons l'égalité suivante :

$$f(Q) = f(UQU^{-1})$$

avec

$$U = R \vec{\tau} \quad .$$

Ce résultat permet de démontrer les égalités (B.1), (B.2) et (B.3).

L'égalité (B.4) est évidente car les opérateurs I_z^a et S_z^α commutent.

Pour démontrer l'égalité (B.5), il suffit de remarquer que les deux opérateurs $(I_+^a S_-^\alpha)$ et $(I_-^a S_+^\alpha)$ sont hermitiques conjugués l'un de l'autre. Leurs valeurs moyennes sont égales.

REFERENCES

- [1] - M. GOLDMAN - "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", Clarendon Press, Oxford, chapitre 2 (1970)
- [2] - A. ABRAGAM et W.G. PROCTOR - Comptes-Rendus 246, 1258 (1958)
- [3] - J.M. LUTTINGER et L. TISZA - Phys. Rev. 70, 954 (1946)
- [4] - M.H. COHEN et F. KEFFER - Phys. Rev. 99, 1128 (1955)
- [5] - T. HOLLSTEIN et H. PRIMAKOFF - Phys. Rev. 58, 1098 (1940)
- [6] - S.V. TYABLIKOV - Ukrain. Mat. Zh. 11, 287 (1959)
- [7] - N.N. BOGOLIUBOV et S.V. TYABLIKOV - Dokl. Akad. Nauk.SSSR 126, 53 (1959) (traduction anglaise : Soviet Phys. - Doklady 4, 589 (1959))
- [8] - D.N. ZUBAREV - Usp. Fiz. Nauk 71, 71 (1960) (traduction anglaise : Soviet Phys. - Usp. 3, 320 (1960))
- [9] - H.B. CALLEN - Phys. Rev. 130, 890 (1963)
- [10] - S. KATSURA et T. HORIGUCHI - J. Phys. Soc. Japan 25, 60 (1968)
- [11] - L. NEEL - Ann. Phys. 17, 5 (1932)
- [12] - M. GOLDMAN - Communication privée
- [13] - M. CHAPELLIER - Thèse (à paraître)
- [14] - T.D. BLACK et P.L. DONOHO - Phys. Rev. 170, 462 (1968)
- [15] - W. HAYES et J.W. TWIDELL - J. Chem. Phys. 35, 1521 (1961)
- [16] - A. ABRAGAM - "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, p. 76 (1961)
- [17] - P.L. KAPITZA - J. Phys. (USSR) 4, 181 (1941)
- [18] - B. BLEANEY, P.M. LLEWELLYN et D.A. JONES - Proc. Phys. Soc. London, B69, 858 (1956)

- [19] - R.G. BESSENT et W. HAYES - Proc. Roy. Soc. London A285, 430 (1965)
- [20] - J.H. VAN VLECK - Phys. Rev. 59, 724 (1941)
- [21] - P.L. SCOTT et C.D. JEFFRIES - Phys. Rev. 127, 32 (1962)
- [22] - M. GOLDMAN - Communication privée
- [23] - M. GOLDMAN, M. CHAPPELLIER, VU HOANG CHAU - Phys. Rev. 168, 301 (1968)
- [24] - L. LANDAU et E. LIFCHITZ - "Physique Statistique", Editions MIR, Moscou, p. 50 (1967)
- [25] - F.J. DYSON - Phys. Rev. 102, 1217 (1956)
- [26] - M. WORTIS - Phys. Rev. 138, A 1126 (1965).

Vu et approuvé
Orsay, le 12 octobre 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
d'Orsay

G. POITOU

